

**Synthese von Block-, Gradienten- und Kammpolymeren  
durch *N*-Oxyl kontrollierte radikalische Polymerisation**

**Dissertation**

**Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften**

**vorgelegt von**

***Dipl.-Chem. Andreas Bartsch***

**aus Bad Harzburg**

**Genehmigt von der**

**Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Clausthal**

**Tag der mündlichen Prüfung**

**30. April 2003**

Diese Arbeit wurde am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Clausthal unter Anleitung von Frau Professor Dr. G. Schmidt im Zeitraum von Februar 2000 bis April 2003 angefertigt.

Vorsitzender der Prüfungskommission:	Prof. Dr. D. Mayer
Hauptberichterstatter:	Prof. Dr. G. Schmidt
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. A. Garming
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. A. v. Herk

## Danksagung

Besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Schmidt für die interessante Themenstellung, die wissenschaftliche Betreuung und für die Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. A. Garming und Herrn Prof. Dr. A. van Herk danke ich herzlich für die Übernahme des Koreferates.

Allen ehemaligen und jetzigen Kollegen des Institutes für Technische Chemie danke ich für das angenehme Arbeitsklima. Besonderer Dank gilt Herrn W. Bischof für die Elementaranalysen, Frau M. Heinz für die zahlreichen GPC-Messungen und Frau U. Köcher für die DSC-Messungen und Ultramikrotomie. Meinem ehemaligen Kollegen Herrn H. Wolters danke ich für die durchgeführten Monomerdestillationen. Für die Lösung zahlreicher technischer Probleme bedanke ich mich besonders bei Herrn W. Mootz.

Für die Durchführung und Organisation des mehrmonatigen Forschungsaufenthalts an der Technischen Universität Eindhoven bedanke ich mich besonders bei Prof. Dr. A. v. Herk und M. Peppers. Ebenso bedanke ich mich herzlich bei B. Staal für die Durchführung zahlreicher MALDI-ToF-Experimente und für die wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen, die wesentlich zum Verständnis dieser Analyse-methode beigetragen haben.

Der Deutschen Forschungsgesellschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung, die Seminare mit zahlreichen Workshops und für die Möglichkeit eines mehrmonatigen Forschungsaufenthaltes an der Technischen Universität in Eindhoven, was zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>IV</b>
<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>3</b>
2.1	RADIKALISCHE POLYMERISATION UND COPOLYMERISATION .....	3
2.2	RADIKALISCHE COPOLYMERISATION VON CYANZIMTSÄUREETHYLESTER .....	4
2.3	ÜBERSICHT ZUR KONTROLLIERTEN RADIKALISCHEN POLYMERISATION .....	5
2.4	N-OXYL-KONTROLLIERTE RADIKALISCHE POLYMERISATION (SFRP/NMP).....	6
2.4.1	<i>Reaktionsprinzip .....</i>	<i>6</i>
2.4.2	<i>Zerfall des Initiators .....</i>	<i>8</i>
2.4.3	<i>Bruttoreaktionsgeschwindigkeit .....</i>	<i>9</i>
2.5	BLOCKPOLYMERSYNTHESE VON STYROL MIT BUTYLACRYLAT DURCH EINSATZ KONTROLLIERTER REAKTIONSVERFAHREN .....	12
2.5.1	<i>Blockpolymersynthese durch den Einsatz von N-Oxylen .....</i>	<i>13</i>
2.5.2	<i>Blockpolymersynthese durch ATRP .....</i>	<i>15</i>
2.5.3	<i>Blockpolymersynthese durch RAFT .....</i>	<i>16</i>
2.6	MIKROPHASENSEPARATION VON BLOCKPOLYMEREN .....	17
2.7	KAMMPOLYMERE.....	19
2.8	DARSTELLUNG UND POLYMERISATION VON MAKROMONOMEREN .....	22
2.8.1	<i>Synthese von Makromonomeren.....</i>	<i>22</i>
2.8.1.1	Kombination der anionischen Polymerisation mit der Transformierungs- und/oder Terminierungsreaktion .....	23
2.8.1.2	Kombination der ATRP mit der Transformierungsreaktion .....	25
2.8.1.3	Radikalübertragungsreaktionen.....	26
2.8.2	<i>Homo- und Copolymerisation der Makromonomere .....</i>	<i>28</i>
2.9	CHARAKTERISIERUNG VON POLYMEREN DURCH MALDI-ToF.....	32
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>37</b>
3.1	VERWENDETE SUBSTANZEN .....	37
3.2	DURCHFÜHRUNG DER POLYMERISATIONEN .....	40
3.3	ANALYTIK .....	40

<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>43</b>
4.1	<i>N</i> -OXYL-KONTROLLIERTE RADIKALISCHE POLYMERISATION VON STYROL MIT CYANZIMTSÄUREETHYLESTER.....	43
4.1.1	<i>Lösungspolymerisation in Dioxan</i> .....	43
4.1.2	<i>Lösungspolymerisation in Xylol</i> .....	47
4.1.3	<i>Untersuchungen zum Abbruchverhalten der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol mit CZE</i> .....	52
4.1.4	<i>Einfluss des Cyanzimtsäureethylesters auf die Glasübergangstemperatur der Blockcopolymere</i> .....	57
4.1.5	<i>Berechnung der Copolymerisationsparameter</i> .....	60
4.1.6	<i>Zusammenfassung</i> .....	61
4.2	SYNTHESE VON DIBLOCK-, TRIBLOCK- UND GRADIENTENBLOCKCOPOLYMEREN DURCH <i>N</i> -OXYL-KONTROLLIERTE RADIKALISCHE POLYMERISATION VON STYROL MIT BUTYLACRYLAT .....	63
4.2.1	<i>Synthesestrategie</i> .....	63
4.2.1.1	Untersuchungen zur Blocklänge.....	64
4.2.1.2	Untersuchungen zur Copolymerzusammensetzung .....	67
4.2.2	<i>Synthese und Charakterisierung der Diblockcopolymere</i> <i>PSt-b-P(St-co-BuA)</i> .....	67
4.2.2.1	Bestimmung der Glasübergangstemperaturen durch DSC.....	68
4.2.2.2	Rheologische Messungen .....	70
4.2.2.3	TEM-Untersuchungen .....	74
4.2.3	<i>Triblockcopolymere (PSt-b-P(St-co-BuA)-b-PSt)</i> .....	75
4.2.3.1	Synthese.....	75
4.2.3.2	Bestimmung der Glasübergangstemperaturen durch DSC.....	76
4.2.3.3	Rheologische Messungen .....	77
4.2.3.4	TEM-Untersuchungen .....	80
4.2.4	<i>Synthese und Charakterisierung der Gradientenblockcopolymere</i> <i>((PSt-b-P(St-co-BuA))<sub>n</sub>)</i> .....	81
4.2.4.1	Synthese.....	81
4.2.4.2	Bestimmung der Glasübergangstemperaturen durch DSC.....	83
4.2.4.3	Rheologische Messungen .....	84
4.2.4.4	TEM-Untersuchungen .....	85

4.2.5	<i>Zusammenfassung</i> .....	86
4.3	SYNTHESE VON KAMMPOLYMEREN .....	88
4.3.1	<i>Einleitung</i> .....	88
4.3.2	<i>Synthese und Charakterisierung der Makroinitiatoren</i> .....	89
4.3.2.1	Synthese der Makroinitiatoren .....	89
4.3.2.2	Bestimmung des nicht funktionalisierten Anteils des Makroinitiators .....	90
4.3.2.3	Charakterisierung des Makroinitiators mit MALDI-ToF .....	92
4.3.3	<i>Synthese und Charakterisierung der Makromonomere</i> .....	95
4.3.4	<i>Polymerisation der Makromonomere PSt-MM, PSt-b-MMA-MM, PSt-b- EMA-MM, PSt-b-BuMA-MM und PSt-b-BzMA-MM</i> .....	102
4.3.4.1	Homopolymerisation .....	102
4.3.4.2	Copolymerisation.....	105
4.3.5	<i>PSt-b-EGdMA-Makromonomer</i> .....	111
4.3.5.1	Homopolymerisation .....	111
4.3.5.2	Copolymerisation.....	122
4.3.6	<i>Zusammenfassung</i> .....	123
5	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	124
6	<b>ANHANG</b> .....	127
7	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	142

# I Abkürzungsverzeichnis

4-VPy	4-Vinylpyridin
AA	Acrylsäure
Abb.	Abbildung
AcOST	4-Acetoxystryrol
AIBN	$\alpha,\alpha'$ -Azoisobutyronitril
AN	Acrylnitril
ATRP	atom transfer radical polymerization
Aufh.	Aufheizkurve
BPO	Dibenzoylperoxid
BuA	Butylacrylat
BuMA	Butylmethacrylat
BzMA	Benzylmethacrylat
$\chi$	Flory-Huggins-Parameter
CMI	Cyclohexylmaleimid
CZE	Cyanzimsäureethylester
DCP	Dicumylperoxid
DCTB	2-[(2E)-3-(4-tert.-butyl)-2-methyl-prop-2-enyliden]malonnitril
DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
DMA	<i>N,N'</i> -(Dimethylamino)ethylmethacrylat
DSC	Differential scanning calorimetry
<i>e</i>	Polaritätsterm
$E_A$	Aktivierungsenergie
$E_{FA}$	Fließaktivierungsenergie
EGdMA	Ethylenglykoldimethacrylat
EO	Ethylenoxid
$E_s$	sterische Substituentenkonstante
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
exper.	experimentell
<i>f</i>	Radikalausbeutefaktor
$\phi$	Volumenbruch
$f_V$	Faktor Verteilungskurve
$G'$	Speichermodul
$G''$	Verlustmodul
Gl.	Gleichung
$G_{mix}$	freie Mischungsenthalpie
$H_{mix}$	Mischungsenthalpie
<i>H</i>	relative Häufigkeit
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
I	Initiator
IB	Isobuten
IBN	Isobutyronitril
IR	Infrarotspektroskopie
J	Joule
<i>k</i>	Boltzmann-Konstante
<i>K</i>	Gleichgewichtskonstante
$k_a$	Geschwindigkeitskonstante für den Abbruch
$k_{act}$	Geschwindigkeitskonstante für die Aktivierung
$k_c$	Geschwindigkeitskonstante für die Kombination
$k_d$	Geschwindigkeitskonstante für den MI-Zerfall



$k_{deact}$	Geschwindigkeitskonstante für die Deaktivierung
$k_{d,I}$	Geschwindigkeitskonstante für den Initiatorzerfall
$k_p$	Geschwindigkeitskonstante für den Wachstum
$k_t$	Geschwindigkeitskonstante für die Terminierung
$k_{th}$	Geschwindigkeitskonstante für thermische Initiierung
L	Liter
M	Monomer
$m$	Masse
MA	Methylacrylat
$ma\%$	Massenprozent
$mol\%$	Molprozent
MAD	dimeres Methacrylat
MADIX	macromolecular design via interchange of xanthates
MALDI-ToF	matrix assisted laser desorption time of flight
MAT	trimeres Methacrylat
MeSt	Methylstyrol
MI	Makroinitiator
MM	Makromonomer
MMA	Methylmethacrylat
$M_n$	zahlenmittlere Molmasse
MSA	Maleinsäureanhydrid
$M_t^n$	komplexierte Metall
$M_t^{n+1}$	komplexierte Metall höherer Oxidationsstufe
$M_w$	gewichtsmittlere Molmasse
$n$	Anzahl
$N\cdot$	freies $N$ -Oxyl
NMP	nitroxid mediated polymerization
NMR	nuclear magnetic resonanz spektroskopie
NVC	$N$ -Vinylcaprolactam
OH-TEMPO	4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin- $N$ -oxyl
pa	pro analysis
$p$ -ClMSt	$p$ -Chormethylstyrol
$p$ -ClSt	$p$ -Chorstyrol
$Pd$	Polydispersität
PMI	$N$ -Phenylmaleimid
$P_n$	Polymerisationsgrad
P-N	$N$ -Oxyl-terminiertes Polymer
$P_n\cdot$	wachsende Polymerkette
PSt- $b$ -BuMA-MM	Polystyrol-Butylmethacrylat-Makromonomer
PSt- $b$ -BzMA-MM	Polystyrol-Benzylmethacrylat-Makromonomer
PSt- $b$ -EGdMA-MM	Polystyrol-Etyhlenglykoldimethacrylat-Makromonomer
PSt- $b$ -EMA-MM	Polystyrol-Ethylmethacrylat-Makromonomer
PSt-MM	Polystyrol-Makromonomer
PSt- $b$ -MMA-MM	Polystyrol-Methylmethacrylat-Makromonomer
$Q$	Resonanzterm
$r$	Copolymerisationsparameter
$R_a$	Geschwindigkeit der Abbruchreaktion

RAFT	reversible addition fragmentation termination
Ref.	Referenz
$R_i$	Geschwindigkeit der Initiierungsreaktion
$R_p$	Bruttoreaktionsgeschwindigkeit
$R_{th}$	thermische Radikalbildung
R-X	Alkylhalogenid
$S_{mix}$	Mischungsentropie
SFRP	stable free radical polymerization
SG1	<i>N-tert-butyl-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl)nitroxid</i>
St	Styrol
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
Tab.	Tabelle
$\tan \delta$	Verlustfaktor
<i>tert</i> -BhP	tertiär-Butylhydroperoxid
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
Temp.	Temperatur
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin- <i>N</i> -oxyl
$T_g$	Glasübergangstemperatur
theor.	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
TIPNO	2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl
V.	Versuch
VOAc	Vinylacetat
$w$	Massenbruch
$X$	Umsatz
$\eta^*$	komplexe Viskosität
$\sigma^*$	polare Substituentenkonstante

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Polymere finden einen immer weiteren Einsatzbereich in alltäglichen Bereichen. Die Ausweitung der Einsatzmöglichkeiten wird durch das Modifizieren von Kunststoffen mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren erreicht. Dies erfolgt beispielsweise durch die Herstellung von Blends, das Einführen weiterer Monomere durch Copolymerisation und die Änderung der Polymerarchitektur über unterschiedliche Synthesewege. Problematisch für die Industrie ist, dass spezielle Monomere ökonomisch oft nicht rentabel sind und daher versucht wird, kostengünstig aus industriell gebräuchlichen Standardmonomeren neuartige Polymere zu synthetisieren. Hierbei sind Kunststoffe, die gegensätzliche Eigenschaften wie polar/unpolar oder weich/hart in sich vereinbaren, für die Industrie von besonderem Interesse. Erreicht werden kann dies durch Blockcopolymerisation. In industriellem Maßstab werden Elastomere durch den Einsatz von Methylstyrol und Butadien sowie klebende Polymere mit Hilfe von Styrol und Butylacrylat hergestellt.

Die Struktur von Polymeren kann über die radikalische Polymerisation nur ungenügend beeinflusst werden, da die Radikale über eine geringe Lebensdauer verfügen und das System von Abbruchreaktionen dominiert wird.

Die Entwicklung unterschiedlicher kontrollierter Polymerisationsverfahren, in denen Abbruchreaktionen zurückgedrängt werden, ermöglicht es, gezielt gewünschte Polymerarchitekturen zu synthetisieren. Das älteste Verfahren zur kontrollierten Polymerisation ist die anionische Polymerisation. Hohe Herstellungskosten infolge der Anforderungen an die notwendige Reinheit der Edukte führten dazu, Alternativen zu diesen Polymerisationsverfahren zu entwickeln. Andere kontrollierte Polymerisationsverfahren sind die „atom transfer radical polymerization“ (ATRP), die „nitroxide mediated polymerization“, „stable free radical polymerization“ (NMP/SFRP) und die „reversible addition fragmentation chain transfer“ (RAFT). Durch diese Reaktionsverfahren erhält man Zugang zu Homo-, Co- und Blockcopolymeren mit niedrigen Polydispersitäten und es können Polymere unterschiedlichster Architekturen hergestellt werden.

Ziel der Arbeit ist es, Block-, Gradienten- und Kammpolymere durch die *N*-Oxyl-kontrollierte radikalische Polymerisation zu synthetisieren.

Durch Einsatz der Monomere Cyanzimtsäureethylester (CZE) und Styrol (St) sollen durch Makroinitiatorpolymerisationen Blockcopolymere, bestehend aus einem Homopolystyrolblock und einem CZE/St-Copolymerblock, synthetisiert werden. Der Einfluss des CZE auf die Glasübergangstemperatur von Styrol soll mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetry (DSC) untersucht werden. Die Auswirkung des Einsatzes von Dicumylperoxid auf die kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol mit CZE ist zu untersuchen. Die Copolymerisationsparameter für die Monomere Styrol und CZE sollen ermittelt und mit Literaturdaten verglichen werden.

Diblock-, Triblock- und Gradientenblockcopolymere sind unter Verwendung der Monomere Styrol und *n*-Butylacrylat durch TEMPO-kontrollierte radikalische Polymerisation aufzubauen. Die synthetisierten Polymere sind mittels DSC und der Rheologie zu charakterisieren und gegebenenfalls mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) auf Mikrophasenseparation zu untersuchen.

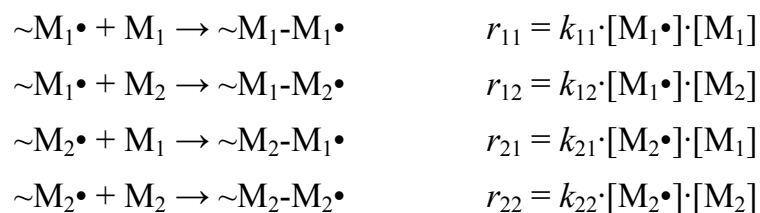
Bei der *N*-Oxyl-kontrollierten Polymerisation von Methacrylaten entstehen  $\omega$ -ungesättigte Polymere. Durch Einsatz von Makroinitiatoren mit Methylmethacrylat (MMA), Ethylmethacrylat (EMA), Butylmethacrylat (BuMA), Benzylmethacrylat (BzMA) und Ethylenglykoldimethacrylat (EGdMA) sollen  $\omega$ -ungesättigte Diblockcopolymere synthetisiert werden. Ausgehend von diesen Makromonomeren (MM) sollen Homo- und Copolymerisationen durchgeführt werden. Homopolymerisationen dienen zum Aufbau von Bürstenpolymeren, Copolymerisationen zum Aufbau von Kammpolymeren. Copolymerisationsversuche sind mit unterschiedlichen Monomeren (St, MMA, BuA, BuMA und MSA) durchzuführen.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Radikalische Polymerisation und Copolymerisation

Die radikalische Polymerisation wurde erstmals 1839 bei der Herstellung von Kautschuk angewandt und ist heute das wichtigste Verfahren zur Herstellung von Polymerwerkstoffen.<sup>1</sup> Der große Vorteil dieser Reaktion liegt in ihrer Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen. Die Polymerisation unterteilt sich in die drei Hauptreaktionsschritte Startreaktion, Kettenwachstum und Kettenabbruch. Diesen Reaktionen ist der Zerfall eines Initiators und/oder die thermische Initiierung eines Monomers vorgelagert. Der Abbruch der radikalischen Polymerisation erfolgt durch Disproportionierungs- oder Kombinationsreaktionen. Im Fall eines reinen Kombinationsabbruches haben die Produkte die geringste Polydispersität, im Idealfall von  $Pd = 1,5$ .

Im Gegensatz zur radikalischen Homopolymerisation kommen bei der radikalischen Copolymerisation mindestens zwei Monomere zum Einsatz, die sich je nach Monomertyp unterschiedlich in die Polymerkette einbauen. Die Verhältnisse der eingebauten Monomere werden bei möglichst niedrigen Umsätzen bestimmt und die Copolymerisationsparameter können aus den elementaranalytischen Ergebnissen berechnet werden.<sup>74</sup> Diese Parameter werden ausgehend vom Terminal-Modell (Abb. 1) definiert, welches vier irreversible Wachstumsschritte der Copolymerisation unterscheidet.



*Abb. 1: Auflistung der vier irreversiblen Wachstumsgleichungen bei der radikalischen Copolymerisation nach dem Terminal-Modell.*

Über das Verhältnis der Homowachstums- und der Kreuzwachstumsschritte der Polymerisation sind die Copolymerisationsparameter  $r_1$  und  $r_2$  definiert.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (1)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2)$$

MAYO und LEWIS stellten unter Berücksichtigung des Terminal-Modells und mittels Einsetzen der Copolymerisationsparameter die Mayo-Lewis-Gleichung (Gl. 3) zur Berechnung der Copolymerisationsparameter auf.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}} \quad (3)$$

## 2.2 Radikalische Copolymerisation von Cyanzimtsäureethylester

Die radikalische Copolymerisation von CZE wurde zu Beginn der sechziger Jahre intensiv von KOHN et al. untersucht. Sie führten Experimente zum Copolymerisationsverhalten von CZE mit Styrol,<sup>2</sup> Acrylnitril,<sup>3</sup> Vinylacetat<sup>4</sup> und verschiedenen Acrylestern<sup>5</sup> (Methyl-, Ethyl- und Butylacrylat) bis zu 10 % Umsatz durch. Homopolymerisationsprodukte von CZE konnten nicht nachgewiesen werden. Die ermittelten Copolymerisationsparameter und die experimentellen Versuchsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

*Tab. 1: Übersicht der Copolymerisationsparameter für CZE ( $r_2$ ) und andere Monomere ( $r_1$ ).*

	$r_1$	$r_2$	Temp. / Initiator	Lösungsmittel	Ref.
Styrol	1,3	0,3	80 °C / BPO	-	2
	0,51	0	-	-	6
Acrylnitril	18 ± 2	-0,15 ± 0,1	70 °C / BPO	-	3
Vinylacetat	0,05	0	70 °C / AIBN	Benzol	4
	0,05	0	70 °C / AIBN	Chloroform	4
	0,05	0	70 °C / AIBN	Ethylacetat	4
Methylacrylat	13,85	0,04	70 °C / BPO	Toluol	5
Ethylacrylat	9,87	-0,064	70 °C / BPO	Toluol	5
Butylacrylat	8,6	-0,066	70 °C / BPO	Toluol	5

KOHN et al.<sup>6</sup> untersuchten ebenfalls den Einfluss der Estergruppe des Zimtsäureesters auf das Copolymerisationsverhalten mit Styrol. Zu diesem Zweck synthetisierten sie Methyl-, Ethyl-, *n*-Butyl-, *n*-Hexyl-, Cyclohexyl-, Benzyl- und 2-Ethylhexylester von Cyanzimtsäure und führten Copolymerisationen mit Styrol in Masse bei 70 °C und teilweise auch bei 80 °C in Gegenwart von Dibenzoylperoxid (BPO) durch. Für die Copolymerisationsgeschwindigkeit ermittelten sie in Abhängigkeit der Monomerzusammensetzung ein Geschwindigkeitsmaximum bei 25 – 40 mol% CZE. Die Bestimmungen der Glasübergangstemperaturen ergaben, dass bei Erhöhung des Anteils an

CZE im Copolymer die Glasübergangstemperatur stark ansteigt. Schon bei geringen Monomergehalten von 30 mol% CZE im Polymer beträgt die Glasübergangstemperatur 180 °C. An Hand der relativen Reaktivitäten  $1/r_1$  der Monomere mit unterschiedlichen Estergruppen zum Styrol stellten KOHN et al. fest, dass diese von der polaren Substituentenkonstante  $\sigma^*$ , nicht aber von der sterischen Substituentenkonstante  $E_s$  der Alkylgruppen der Ester abhängen. Für die Reaktivität des Monomers folgerten sie, dass sie umso größer ist, je größer der elektronenschiebende Effekt der Alkylgruppe des Monomers ist. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits früher von OTSU et al.<sup>7</sup> an Acrylaten und Methacrylaten gemacht.

### 2.3 Übersicht zur kontrollierten radikalischen Polymerisation

Um Polymerwerkstoffe kontrolliert radikalisch herstellen zu können, wurde nach Reaktionsbedingungen gesucht, bei denen die Abbruchreaktionen zurückgedrängt werden. Wichtigstes Kriterium, ob eine Polymerisation kontrolliert verläuft, ist die lineare Zunahme der zahlenmittleren Molmassen in Abhängigkeit vom Umsatz. Im Idealfall sollte zusätzlich die Polydispersität der Produkte mit der Zeit abnehmen, zumindest jedoch unter einem  $Pd$ -Wert von 1,5 liegen. Um eine gut verlaufende kontrollierte radikalische Polymerisation zu gewährleisten, ist es einerseits notwendig, dass alle wachsenden Ketten gleichzeitig gestartet werden und mit gleicher Geschwindigkeit wachsen, und dass andererseits Abbruchreaktionen wie Kombination, Disproportionierung und Eliminierung unterbunden werden.

Neben der klassischen anionischen Polymerisation sind derzeit ATRP, RAFT und SFRP/NMP von wissenschaftlichem Interesse. Durch diese unterschiedlichen Reaktionswege wurden verschiedene Polymerisationssysteme untersucht.

Die ATRP ermöglicht es, eine Vielzahl unterschiedlicher Blockpolymere zu synthetisieren und wird vorwiegend von MATYJASZEWSKI<sup>8,9,10,11,12,13,14</sup> untersucht, der so kontrolliert Polymere aus St/MA, St/MMA, MMA/MA, MMA/BuA, St/AN, St/nBuA,<sup>15</sup> MA/VOAc, St/PMI und AN/IB herstellen konnte. Neben MATYJASZEWSKI et al. beschäftigen sich noch zahlreiche andere Arbeitsgruppen wie HADDLETON<sup>16</sup>, SAWAMOTO<sup>17,18</sup>, VAIRON<sup>19</sup>, DEMONCEAU<sup>20</sup>, JÉROME<sup>21</sup> und MADRUGA<sup>22</sup> mit der ATRP. Deren Reaktionsprinzip ist in Abschnitt 2.5.2 beschrieben.

Die RAFT-Polymerisation wurde von RIZZARDO et al.<sup>23</sup> entwickelt und zur Synthese von Blockcopolymeren (St/DMA, St/MeSt, St/MMA, St/EO, BuA/AA, MA/EA, BzMA/MMA, BzMA/EO BzMA/DMA) und Triblockcopolymeren (St/BMA/St, BuMA/MMA/BuMA, MMA/HEMA/MMA) benutzt. PATTEN et al.<sup>24</sup> untersuchte verschiedene RAFT-Reagenzien durch Polymerisation von St, MMA und BuA. QUI et al.<sup>25</sup> stellten Triblockcopolymeren aus VOAc/St und MMA/St her. MONTEIRO et al.<sup>26</sup> führte Untersuchungen am System St/BuA in Emulsion durch, SCHMIDT-NAAKE et al.<sup>27</sup> in Masse. Der RAFT-Mechanismus wird in Abschnitt 2.5.3 beschrieben.

Mit der SFRP/NMP beschäftigen sich HAWKER et al.<sup>28,29,30</sup>, FUKUDA et al.<sup>31</sup> und SCHMIDT-NAAKE et al. Während HAWKER et al. hierzu die Systeme St/BuMA, St/*p*-ClMSt, St/MMA, St/AcOST und St/MSA wählte, führten SCHMIDT-NAAKE et al. Untersuchungen an den Systemen St/*p*-ClSt,<sup>32</sup> St/NVC,<sup>33</sup> St/BuMA,<sup>34</sup> St/CMI,<sup>35</sup> St/4-VPy,<sup>36</sup> St/AN<sup>37</sup> sowie St/AN und St/BuMA<sup>38</sup> in Suspension. FUKUDA et al. untersuchten die Systeme St/AN und St/NVC. Weitere Arbeitsgruppen auf diesem Gebiet sind BAUMERT und MÜLHAUPT<sup>39</sup>, YOSHIDA<sup>40</sup> und TAKIGUCHI<sup>41</sup>, LOKAJ<sup>42</sup>, OBER<sup>43</sup> und JONES<sup>44</sup>.

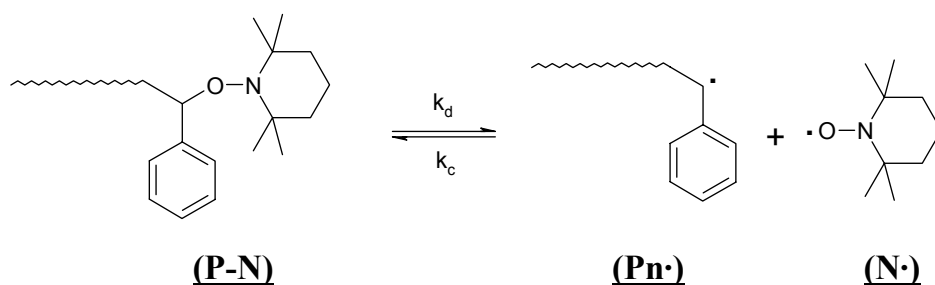
Ein derzeit sehr aktueller Übersichtsartikel über die kontrollierten radikalischen Polymerisationen zur Synthese von statistischen-, Block-, Gradienten- und Kammpolymeren wurde von DAVIS und MATYJASZEWSKI<sup>45</sup> verfasst.

## 2.4 *N*-Oxyl-kontrollierte radikalische Polymerisation (SFRP/NMP)

### 2.4.1 Reaktionsprinzip

Der Schlüsselschritt in der *N*-Oxyl-kontrollierten radikalischen Polymerisation ist die reversible Terminierung der wachsenden Polymerketten (Abb. 2), wodurch die Anzahl der wachsenden Ketten und somit die freien Radikale reduziert werden. Dadurch werden Abbruchreaktionen wie Kombinations- oder Disproportionierungsabbrüche zurückgedrängt.

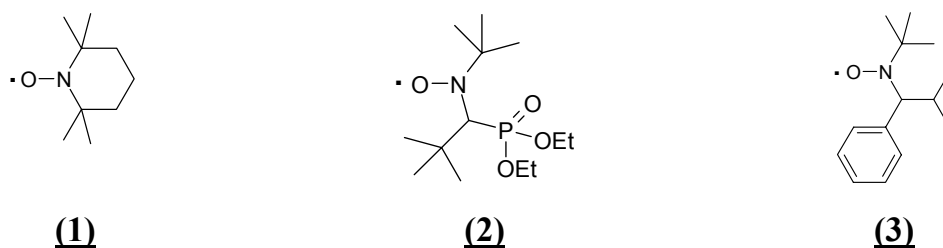




*Abb. 2: Reaktionsgleichgewicht des Makroinitiators und der freien Radikale bei der N-Oxyl-kontrollierten radikalischen Polymerisation.*

Für die reversible Terminierung eignen sich unterschiedliche Reagenzien. So ist es möglich, mit Initiator/Terminator-Gemischen, unimolekularen Initiatoren oder Makroinitiatoren kontrollierte radikalische Polymerisationen durchzuführen.

*Terminatoren* sind stabile Radikale, die befähigt sind, andere Radikale zu terminieren. Zur Kontrolle der radikalischen Polymerisation existiert eine Vielzahl von Terminatoren. Neben den Terminatoren der ersten Generation (z. B. TEMPO **(1)** und OH-TEMPO) werden in neuerer Zeit Terminatoren der zweiten Generation eingesetzt. Diese unterscheiden sich von denen der ersten Generation vor allem durch ein H-Atom an einem der C-Atome in  $\alpha$ -Position des Nitroxides. Die bekanntesten Vertreter dieser Nitroxide sind das von GNANOU und TORDO synthetisierte SG1 **(2)**<sup>46</sup> und das von HAWKER synthetisierte TIPNO **(3)**<sup>47</sup> (Abb. 3). Beide Terminatoren eröffnen die Möglichkeit, eine Fülle von Monomeren kontrolliert zu polymerisieren, wie z. B. Acrylate, Acrylamide, 1,3-Diene und Acrylnitril.



*Abb. 3: Terminatoren der ersten Generation TEMPO **(1)** und der zweiten Generation SG1 **(2)** und TIPNO **(3)**.*

Terminatoren dienen jedoch nicht nur zur Kontrolle der radikalischen Polymerisation, sondern können auch als „trapping agent“ zum Abfangen radikalischer Verbindungen eingesetzt werden. Die Produkte können isoliert und gegebenenfalls auf ihre Struktur untersucht werden, wodurch es möglich wird, radikalische Übergangsstrukturen zu identifizieren. Ebenso ist es möglich, die Produkte wieder als

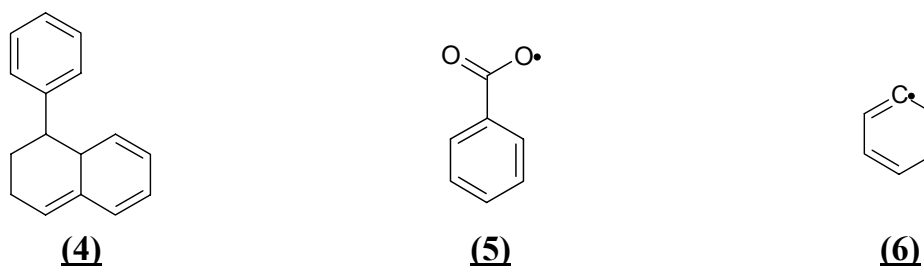
Makroinitiator einzusetzen, wie es beim Ultraschallabbau von Polymeren in Gegenwart von Terminatoren durchgeführt wird.

*Unimolekulare Initiatoren* bieten die wesentlichen Vorteile, dass das genaue Verhältnis von Initiator und Terminator zu Beginn der Reaktion bekannt ist, eine klar definierte Struktur der Startermoleküle vorliegt und der Initiator keine Molmassenverteilung aufweist. Der Einsatz von unimolekularen Initiatoren erlaubt es, an unterschiedlichen Reaktionssystemen Untersuchungen zur Reaktionskinetik und zur Molekülstruktur durchzuführen. Unterschiedliche Wege zur Synthese von Alkoxyaminen werden in der Literatur unter anderem von BERGBREITER et al.<sup>48</sup>, WANG et al.<sup>49</sup>, HAWKER et al.<sup>50</sup> und BENOIT et al.<sup>51</sup> diskutiert.

*Makroinitiatoren* sind terminierte Polymere, die sich als Initiatoren für die Polymerisation einsetzen lassen. Ebenso wie bei den unimolekularen Initiatoren ist im Idealfall zu Beginn der Reaktion das genaue Verhältnis von Initiator und Terminator bekannt. Da es sich bei Makroinitiatoren um Polymere mit engen Molmassenverteilungen handelt, eignen sie sich besonders zur Synthese von Blockcopolymeren. Vorteilhaft ist insbesondere, dass sich Styrolmakroinitiatoren leicht durch Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Initiator und Terminator herstellen lassen. Von Nachteil ist allerdings die meist nicht vollständige Terminierung der Makroinitiatoren.

#### 2.4.2 Zerfall des Initiators

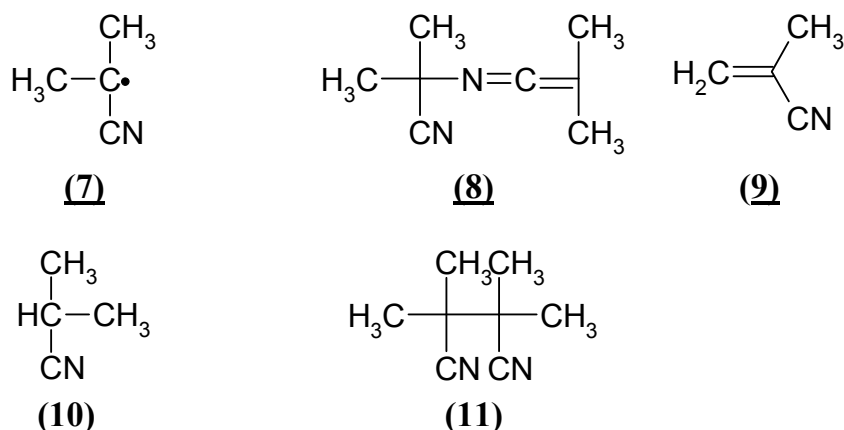
Für strukturanalytische Untersuchungen von Polymeren mittels MALDI-ToF ist die genaue Kenntnis des Initiatorzerfalls wichtig, da unterschiedliche Startprodukte entstehen, die im MALDI-ToF-Spektrum charakterisiert werden müssen. Beim Einsatz von BPO als Initiator können neben dem Diels-Alder-Produkt **(4)** aus der thermischen Initiierung von Styrol Benzoyloxyradikale **(5)** und Phenylradikale **(6)** entstehen (Abb. 4).



*Abb. 4: Produkte aus der Initiierung einer Styrolpolymerisation in Gegenwart von BPO als Initiator: Diels-Alder-Produkt **(4)**, Benzoyloxyradikal **(5)** und Phenylradikal **(6)**.*

Kinetische Untersuchungen von STENZEL<sup>52</sup> und eigenen Arbeiten<sup>53</sup> durch DSC haben bestätigt, dass der Zerfall von BPO in Gegenwart von TEMPO katalysiert wird und die Halbwertszeit bei 95 °C 5 min beträgt. Um einen gleichzeitigen Kettenstart zu gewährleisten, muss eine vollständige Terminierung der entstehenden Radikale gewährleistet sein. Hierzu wird eine Vorreaktionsphase bei 95 °C von 60 min gewählt.

Bei der Verwendung von  $\alpha,\alpha'$ -Azobisisobutyronitril (AIBN) als Initiator wird nicht zwingend eine Vorreaktionsphase benötigt, da der Initiator während des Aufheizens sehr schnell zerfällt und die entstehenden Radikale sofort durch den Terminator abgefangen werden können. Neben dem Diels-Alder-Produkt der thermischen Initiierung entstehen Isobutyronitrilradikale **(7)** und Stickstoff. Isobutyronitrilradikale können untereinander reagieren, wodurch weitere Verbindungen (Ketenimine, Methacrylnitril, 2-Methyl-propannitril und Tetramethylsuccinonitril **(8-11)**) entstehen (Abb. 5). HADDLETON et al.<sup>54</sup> untersuchten den Einbau des Methacrylnitrils im Polymer und konnten ihn nur in geringen Grenzen nachweisen. Die Interpretation der Spektren wird nicht unnötig verkompliziert.



*Abb. 5: Produkte aus der Initiierung einer Styrolpolymerisation in Gegenwart von AIBN als Initiator nach [54]: Isobutyronitril **(7)**, Ketenimin **(8)**, Methacrylnitril **(9)**, 2-Methylpropannitril **(10)** und Tetramethylsuccinonitril **(11)**.*

### 2.4.3 Bruttoreaktionsgeschwindigkeit

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit  $R_p$  einer radikalischen Polymerisation wird über die Radikalkonzentration bestimmt. Diese ist abhängig von der Geschwindigkeit der Initiierungsreaktion ( $R_i$ ) und der Abbruchreaktion ( $R_a$ ).

$$R_i = 2 \cdot f \cdot k_{d,I} [I] \quad (4)$$

$$R_a = k_a \cdot [P \cdot]^2 \quad (5)$$

Im quasistationären Zustand ist die Geschwindigkeit der Initiierungsreaktion  $R_i$  gleich der Geschwindigkeit der Abbruchreaktion  $R_a$  und es folgt für die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit der radikalischen Polymerisation (Gl. 6):

$$R_p = -\frac{dM}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot [P_n \cdot] = k_p \cdot \sqrt{\frac{R_i}{k_a}} \cdot [M] \quad (6)$$

Bei der TEMPO-kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur von der Initiierungsreaktion  $R_i$ , sondern ebenfalls von der thermischen Radikalbildung  $R_{th}$  des Styrols ab. HAMIELEC et al.<sup>55</sup> ermittelten durch einen empirischen Ansatz, dass die thermische Radikalbildung eine Reaktion 3. Ordnung ist (Gl. 7).

$$R_{th} = 2 \cdot k_{th} M^3 \quad (7)$$

SCHMIDT-NAAKE et al.<sup>56,57</sup> berücksichtigten zusätzlich die Abhängigkeit der thermischen Radikalbildung durch die *N*-Oxyl-Konzentration und erweiterten die von HAMIELEC aufgestellte Gleichung (7) zu Gleichung (8).

$$R_{th} = (2 + f_1[N \cdot]) \cdot k_{th} M^3 \quad (8)$$

Bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation ist die Anzahl der freien Radikale über das Terminierungsgleichgewicht (Abb. 2) bestimmt. HAWKER et al.<sup>58,59</sup> konnten in „radical crossover“-Experimenten nachweisen, dass die bei der Dissoziation frei werdenden Terminatoren in der Lösung diffundieren und somit abwechselnd verschiedene wachsende Radikalketten terminieren können. Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen (ESR) von MATYJASZEWSKI et al.<sup>60</sup> ergaben, dass nur zwischen 0,1 - 1% der gesamten TEMPO-Moleküle zu Beginn der Polymerisation frei vorliegen. Somit ist das Gleichgewicht der Dissoziationsreaktion stark auf die Seite des terminierten Produktes verschoben. Aus dem Massenwirkungsgesetz des Terminierungsgleichgewichts folgt für die Gleichgewichtskonstante  $K$  (Gl. 9)

$$K = \frac{k_d}{k_c} = \frac{[P_n \cdot] \cdot [N \cdot]}{[P_n - N]} \quad (9)$$

und somit für die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit (Gl. 10)

$$R_p = -\frac{dM}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot [P_n \cdot] = k_p \cdot [M] \cdot \frac{K \cdot [P_n - N]}{[N \cdot]} \quad (10)$$

FUKUDA et al.<sup>61</sup> berücksichtigten in der Reaktionskinetik die irreversiblen Abbruchreaktionen, welche zur Herleitung der Polymerisationsgeschwindigkeit in Gleichung (10) vernachlässigt wurden und stellten durch Kombination der Bilanzierungsgleichungen der Radikalkonzentrationen  $P_n \cdot$  und  $N \cdot$  eine neue kinetische

Gleichung für die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit auf, welche unabhängig von P-N wird. Mit

$$r_i = R_{th} + R_i \quad (11)$$

gilt für die Radikalkonzentration nach FUKUDA (Gl. 12)

$$[P\cdot] = \sqrt{\frac{r_i}{k_t}} \quad (12)$$

und es folgt für die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit (Gl. 13)

$$R_p = k_p \cdot [P\cdot] \cdot [M] = k_p \sqrt{\frac{r_i}{k_t}} \cdot [M]. \quad (13)$$

Ebenso wie FUKUDA et al. untersuchten FISCHER et al.<sup>62</sup> die Auswirkungen der Abbruchreaktionen auf die Kinetik der kontrollierten radikalischen Polymerisation und führten den Begriff „persistent radical effect“ ein. Wird ein Reaktionssystem nur von P-N initiiert, so ist bei niedrigen Konzentrationen das Konzentrationsverhältnis der Radikale P· und N· immer gleich. Erst wenn die Konzentrationen der Radikale P· und N· groß genug werden, setzen irreversible Terminierungsreaktionen ein und verschieben die Konzentrationsverhältnisse im Reaktionssystem. Das System verarmt an Radikalen P·, wodurch die Konzentration von N· im Verhältnis zu der Konzentration von P· steigt. Hierdurch kommt es verstärkt zu Kombinationsreaktionen zwischen P· und N·. Irreversible Terminierungsreaktionen werden somit immer unwahrscheinlicher, da die immer stärker werdende Kombination die Radikalkonzentration im System weiter erniedrigt. Werden bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation die Verluste der Radikale durch irreversible Terminierung und zunehmende Kombination nicht ausgeglichen, so geht die Polymerisationsgeschwindigkeit gegen Null und die Reaktion kommt zum Erliegen. FISCHER et al.<sup>62</sup> fanden, dass die Konzentration von P· mit  $t^{1/3}$  abnimmt, während die Konzentration von N· um  $t^{1/3}$  zunimmt. Die Abhängigkeit der Radikalkonzentration von der Zeit wird über die Gleichungen (14 und 15) beschrieben.

$$[N\cdot] = \left(3 \cdot k_t \cdot K^2 \cdot [I_0]^2\right)^{\frac{1}{3}} t^{\frac{1}{3}} \quad (14)$$

$$[P_n\cdot] = \left(\frac{K \cdot [I_0]}{3 \cdot k_t}\right)^{\frac{1}{3}} t^{-\frac{1}{3}} \quad (15)$$

Für die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit folgt die Gleichung (16).

$$R_p = k_p \cdot [P_n \cdot] \cdot [M] = \left( \frac{K \cdot [I_0]}{3 \cdot k_t} \right)^{\frac{1}{3}} t^{-\frac{1}{3}} \cdot [M] \quad (16)$$

Damit die kontrollierte radikalische Polymerisation nicht zum Erliegen kommt, müssen dem Reaktionssystem fortlaufend neue Radikale zugeführt werden. Im Fall des Styrols geschieht dies durch die thermische Selbstinitiierung. Bei Copolymerisationen mit geringen Styrolgehalten reicht die thermische Selbstinitiierung oft nicht aus, um genügend Radikale zu liefern und man setzt dem Reaktionssystem einen Initiator zu. Häufig wird Dicumylperoxid (DCP) verwendet, da dieser Initiator in den für die *N*-Oxyle typischen Reaktionstemperaturen von 125 °C nahezu die gleiche Anzahl an Radikalen liefert, wie die thermische Selbstinitiierung von Styrol.

## 2.5 Blockpolymersynthese von Styrol mit Butylacrylat durch Einsatz kontrollierter Reaktionsverfahren

Blockcopolymere werden aus Blöcken unterschiedlicher Homopolymere oder Copolymere aufgebaut. Entsprechend der Anzahl der Blöcke handelt es sich um Diblock-, Triblock- und Multiblockcopolymere. Durch Variation der Zusammensetzung in Multiblockcopolymeren ist es zudem noch möglich, Gradientenblockcopolymere zu synthetisieren.

Blockcopolymere aus Styrol und Butylacrylat sind nicht nur von wissenschaftlichem, sondern ebenso von industriellem Interesse, da diese aus harten und weichen Komponenten bestehen und als thermoplastische Elastomere eingesetzt werden können.<sup>74</sup> Einige in der Literatur bekannten Copolymerisationsparameter sind in Tabelle 2 aufgelistet.

*Tab. 2: Übersicht der Copolymerisationsparameter für Styrol ( $r_1$ ) und Butylacrylat ( $r_2$ ).*

Reaktionsart	Initiator/Terminator	Temp.	Medium	$r_{St}$	$r_{BuA}$	Ref.
radikalisch	AIBN	50 °C	Masse	0,865	0,189	63
NMP	TEMPO-PS/DCP	125 °C	Suspension	1,05	0,47	64
ATRP	AIBN/CuBr	60 °C	Masse	0,68 - 0,82	0,22 - 0,26	15

### 2.5.1 Blockpolymersynthese durch den Einsatz von *N*-Oxylen

Die Synthese von Diblockcopolymeren konnte durch die TEMPO-kontrollierte radikalische Polymerisation erfolgreich durchgeführt werden.<sup>64,65</sup> Problematisch gestaltete sich der hohe Anteil von Butylacrylat bei der kontrollierten Copolymerisation mit Styrol. Grund hierfür sind Disproportionierungsreaktionen, die eine Erniedrigung der TEMPO-Konzentration verursachen und somit zu einem Verlust der Reaktionskontrolle führen.

In unserem Arbeitskreis wurden<sup>64,65</sup> unter anderem Blockcopolymere aus Styrol mit Butylacrylat in Gegenwart von TEMPO in Masse und in Suspension synthetisiert. Die Blockcopolymerisationen in Suspension wurden ausgehend von Styrolmakroinitiatoren der molaren Masse von 19.000 g/mol und unterschiedlichen Butylacrylatgehalten bei 125 °C unter Zugabe von 5 mmol/L DCP durchgeführt. Die Polydispersitäten lagen bei BuA-Konzentrationen von 10 mol% - 40 mol% um einen Wert von 1,5. Bei sehr hohen BuA-Konzentrationen von 80 mol% BuA im Ansatz wurden Polydispersitäten von 2,7 erreicht, was auf einen unkontrollierten Reaktionsverlauf hinweist. Differenzialkalorimetrische Untersuchungen der synthetisierten Blockcopolymere der molaren Masse von 40.000 g/mol bis 60.000 g/mol ergaben zwei Glasübergangspunkte, von denen einer dem Polystyrolblock zugeordnet werden konnte.

CUNNINGHAM et al.<sup>66</sup> polymerisierten kontrolliert in Gegenwart von TEMPO und OH-TEMPO in Miniemulsion Blockcopolymere aus Styrol mit Butylacrylat. Sie untersuchten den Einfluss der Wasserlöslichkeit der Terminatoren auf die Kontrolle der Reaktion und stellten fest, dass die erhöhte Löslichkeit des OH-TEMPO in Wasser zu einer Erhöhung der molaren Massen und zu einer Verbreiterung der Polydispersität der Produkte führt. Sie führten dies auf die geringere Konzentration des *N*-Oxyls in den Polymerisationspartikeln zurück, was zu einem Verlust der Reaktionskontrolle führt.

Mit der Entwicklung neuer *N*-Oxyle wird es zunehmend möglich, auch reine Blöcke aus Butylacrylat kontrolliert zu synthetisieren, wodurch die Synthesemöglichkeiten von Blockcopolymeren erheblich erweitert werden konnte.

HAWKER et al.<sup>67</sup> setzten unimolekulare Initiatoren von Derivaten basierend auf TIPNO zur Homo-, Co- und Blockcopolymerisation von Styrol und Acrylaten ein. Erste Untersuchungen zur Homopolymerisation von Styrol wurden bei 123 °C über 18 h durchgeführt. Hierbei konnten molare Massen von 70.000 g/mol erreicht werden.

Durch Zugabe von Essigsäureanhydrid konnte die Reaktionszeit von 18 h auf 12 h reduziert und die molaren Massen auf über 100.000 g/mol erhöht werden. Die Polydispersitäten der Produkte lagen dabei deutlich unter 1,3. Bei der Homopolymerisation von Acrylaten wurde dem Reaktionssystem freies Nitroxid zugesetzt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit gesenkt und somit eine bessere Kontrolle der Reaktion erreicht werden konnte. HAWKER et al. erzielten so molare Massen von über 200.000 g/mol bei Umsätzen von 90% und Polydispersitäten zwischen 1,05 und 1,1. Das Verhältnis BuA/unimolekularer Initiator/freies *N*-Oxyl betrug 250/1/0,5. Durch 2-Schritt-Synthesen wurden, ausgehend von terminierten Polybutylacrylatblöcken, Blockcopolymere unterschiedlicher Zusammensetzungen mit Gesamtblöcklängen bis zu 205.000 g/mol mit Polydispersitäten unter 1,3 dargestellt.

Frühere Untersuchungen von PRIDDY et al.<sup>68</sup> an TEMPO-terminierten Polystyrolen zeigten, dass 80 % aller Polymere von Molmassen niedriger als 10.000 g/mol bei hohen Reaktionstemperaturen von 140 °C noch terminiert sind. Da es für die kontrollierte Polymerisation notwendig ist, einen hohen Anteil an terminierten Polymeren vorliegen zu haben, untersuchten RODLERT et al.<sup>69</sup> durch Polymerisationsversuche mit Styrol und *tert*-BuA unimolekulare TIPNO-Initiatoren auf die Qualität der Terminierung. An Hand der durchgeführten Experimente konnten sie durch die Markierung der Initiator- und Terminatorfragmente mit chromophoren Gruppen nachweisen, dass bei Molmassen von über 70.000 g/mol noch 97 % des Initiators und bei Molmassen bis zu 50.000 g/mol noch 92 % des Terminators gebunden waren. Der hohe Terminierungsgrad des Polymers mit TIPNO ist vor allem bei der Blockcopolymersynthese von Vorteil.

GNANOU et al.<sup>70</sup> synthetisierten durch Einsatz von SG1 terminierten Polystyrolen schrittweise Diblock- und Triblockpolymere in Masse. Auf Grund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit des BuA waren nicht alle mit SG1 terminierten Polystyrolketten in der Lage die Polymerisation des Acrylates sofort zu steuern, was zu einem Verlust der Reaktionskontrolle führte. Um der schnellen Polymerisation des BuA entgegenzuwirken, wurden dem Reaktionsgemisch 5 - 7 Vol% Styrol zugesetzt, wodurch die Anzahl der mit SG1 terminierten Blöcke erhöht werden konnte. Der Aufbau des PBuA-*b*-PSt-*b*-PBuA-Polymers erfolgte schrittweise ausgehend vom SG1-terminierten PBuA. Differenzialkalorimetrische Untersuchungen zur Mikrophasenseparation der Blockcopolymere wurden nicht durchgeführt.





zwei Glasübergangstemperaturen ermittelt werden, die in einem Fall von  $M_n^{PS} = 4.400 \text{ g/mol}$  und  $M_n^{PBuA} = 4.900 \text{ g/mol}$  den Glasübergangstemperaturen der Homopolymere zugeordnet werden konnten. Die ATRP nutzte CHAMBARD<sup>72</sup> ebenfalls für die Synthese eines Gradientenblockcopolymers, bestehend aus drei Polymerblöcken ( $M_n^{PS} = 1.921 \text{ g/mol}$ ,  $M_n^{St/PBuA(53:47)} = 1.164 \text{ g/mol}$  und  $M_n^{PBuA} = 1.164 \text{ g/mol}$ ). Es wurde eine Glasübergangstemperatur von  $T_g = -21,5 \text{ °C}$  festgestellt.

### 2.5.3 Blockpolymersynthese durch RAFT

Die RAFT-Polymerisation beruht auf Radikalkettenübertragungsreaktionen. Ausgehend von herkömmlichen Initiatoren (z. B. DCP) oder durch thermische Initiierung können Radikale auf das Kettenübertragungsreagenz übertragen werden. Im nachfolgenden Reaktionsschritt kommt es zu einer Umlagerung, bei der die wachsende Polymerkette freigesetzt wird (Abb. 7). Als Kettenübertragungsreagenzien eignen sich unter anderem Thioester.<sup>73</sup> Für einen kontrollierten Reaktionsverlauf ist eine hohe Transferkonstante des RAFT-Reagenzes notwendig, wie bei alkyl- und arylsubstituierten RAFT-Reagenzien festgestellt wurde.

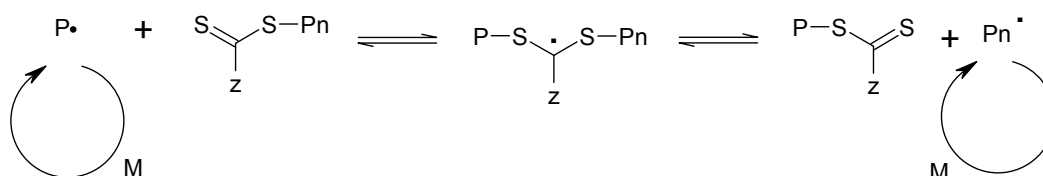


Abb. 7: Schematische Darstellung der RAFT-Polymerisation nach [23].

MONTEIRO et al.<sup>26</sup> synthetisierten Blockcopolymere sowohl unter batch-Bedingungen als auch unter langsamer Zudosierung des Styrols in Miniemulsion und der Verwendung von MADIX (macromolecular design via interchange of xanthates). Im ersten Reaktionsschritt wurde der PBuA- und im zweiten Reaktionsschritt der PSt-Block erzeugt. Polymerisationen mit unterschiedlichen MADIX-Konzentrationen ergaben terminiertes PBuA (PBuA-MADIX) der molaren Massen zwischen 50.000 g/mol und 160.000 g/mol bei Polydispersitäten zwischen 1,6 und 1,9. Im zweiten Reaktionsschritt konnten MONTEIRO et al.<sup>26</sup> unter diskontinuierlichen Bedingungen 70 % Blockcopolymere, durch langsame Zudosierung der Monomere sogar 90 % Blockcopolymere herstellen.

## 2.6 Mikrophasenseparation von Blockpolymeren

Eine besondere Eigenschaft von Blockcopolymeren kann die Mikrophasenseparation sein. Obwohl es sich bei Blockcopolymeren um ein Polymer handelt, kann es auf Grund der Unverträglichkeit der einzelnen Polymerblöcke zu einer Mikrophasenseparation kommen. Voruntersuchungen werden durch die DSC und gegebenenfalls durch die Rheologie durchgeführt, wobei für jeden Polymerblock die entsprechende Glasübergangstemperatur vorhanden sein sollte. Ist nur eine Glasübergangstemperatur vorhanden oder sind zusätzlich zu den Glasübergangstemperaturen der reinen Polymerblöcke Glasübergangstemperaturen von Polymermischungen vorhanden, so deutet dies im ersten Fall auf keine, im zweiten Fall auf eine ungenügende Mikrophasenseparation hin.

Triblockpolymere des Typs A-B-A verhalten sich bezüglich der Mikrophasenseparation wie Diblockcopolymere und zeigen bei genügend großen Blöcken zwei Glasübergangstemperaturen.<sup>74</sup> Gradientenblockcopolymere des Typs A-AB-ABB-ABBB können im Idealfall  $n$  Glasübergangstemperaturen besitzen, wobei  $n$  die Anzahl der Blöcke ist. Die theoretischen Glasübergangstemperaturen können über die Fox-Gleichung<sup>74</sup> (Gl. 17) an Hand der Massenbrüche  $w_1$  und  $w_2$  sowie der Glasübergangstemperaturen der Homopolymere  $T_{g,1}$  und  $T_{g,2}$  berechnet werden.

$$\frac{1}{T_g} = \left( \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} \right) \quad (17)$$

Ob es zu einer Entmischung der einzelnen Blöcke kommen kann, ist abhängig von der freien Mischungsenthalpie, der Mischungsentropie des Systems und der Blocklänge der einzelnen Blöcke. Diese Größen sind über die Gleichungen (18) bis (22) miteinander verknüpft.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T(\Delta S_{mix}^{komb} + \Delta S_{mix}^{exzeß}) \quad (18)$$

$$\Delta S_{mix} = -kN \left[ \frac{\phi_A}{r_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{r_B} \ln \phi_B \right] \quad (19)$$

$$\Delta H_{mix} = (z-2)\Delta w_{AB} r_A N_1 \phi_B \quad (20)$$

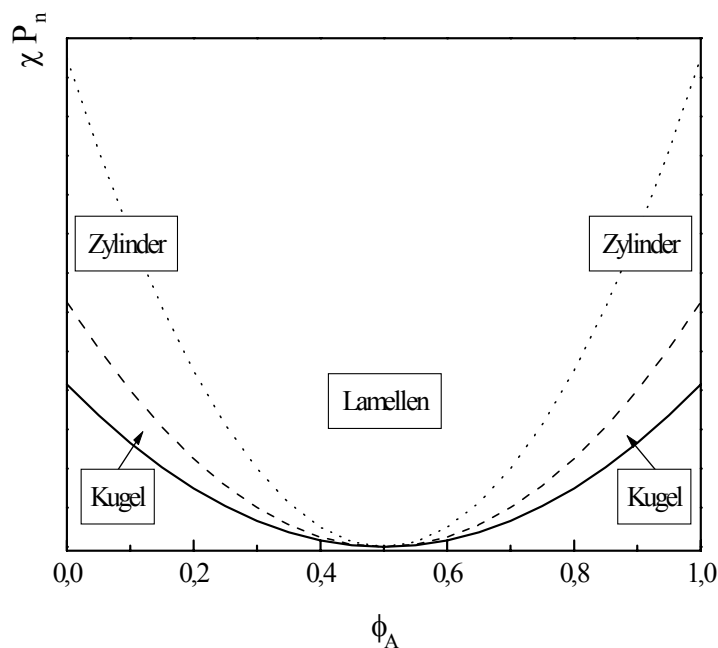
$$\chi = \frac{(z-2)\Delta w_{AB}}{kT} \quad (21)$$

$$\Delta G_{mix} = kTN \left[ \frac{\phi_A}{r_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{r_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \right] \quad (22)$$

Kommt es zu einer Entmischung des Polymers, können Kugel-, Zylinder- und Lamellenstrukturen auftreten. In welcher Morphologie das Polymer vorliegt, kann durch die Verwendung bestimmter Lösemittel, die zu einer Aufweitung der Polymerknäuel während der Probenvorbereitung führen, beeinflusst werden. Im Wesentlichen hängt die später beobachtete Mikrophasenstruktur vom Volumenbruch und dem Polymerisationsgrad der einzelnen Polymerblöcke ab. Der Volumenbruch  $\phi$  (Gl. 23) ist definiert als

$$\phi_A = \frac{\phi_B}{\phi_A + \phi_B} \quad (23)$$

Ordnet man die Strukturen der Mikrophasenseparation dem Volumenbruch und dem Produkt aus dem Flory-Huggins-Parameter (Gl. 21) und dem Polymerisationsgrad des Blockcopolymers zu, so resultiert aus der Auftragung ein Phasendiagramm. Die Phasengrenzlinien kennzeichnen die Übergänge der jeweiligen Strukturen (Abb. 8).

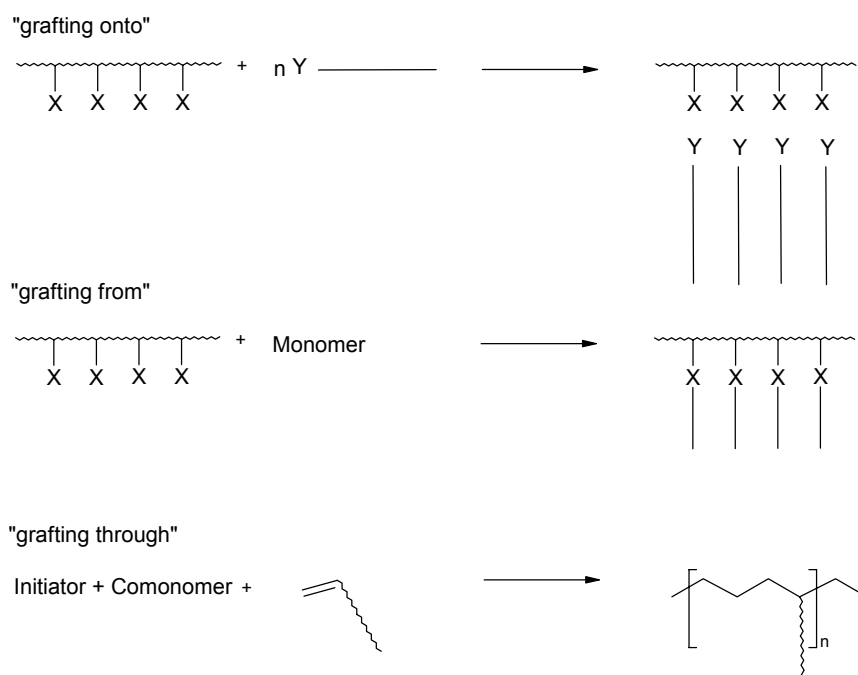


*Abb. 8: Ideales Phasendiagramm für Diblockcopolymere aus Homoblöcken in Abhängigkeit vom Volumenbruch  $\phi_A$ : Übergang von ungeordneten zu Kugelstrukturen (—), Übergang Kugel zu Zylinder (---), Übergang Zylinder zu Lamelle (•••).*

Mit zunehmendem Polymerisationsgrad durchläuft man Kugel-, Zylinder- und Lamellenstrukturen. Bei gleicher Blocklänge tritt die Mikrophasenseparation beim niedrigsten Polymerisationsgrad ein. Um eine Mikrophasenseparation im System nachzuweisen ist es daher sinnvoll, Systeme symmetrischen Aufbaus und hoher Blocklängen zu untersuchen.

## 2.7 Kammpolymere

Kammpolymere können im Wesentlichen über drei unterschiedliche Reaktionswege, „grafting onto“, „grafting from“ und „grafting through“, hergestellt werden (Abb. 9).<sup>45</sup> Allen drei Synthesewegen ist gemeinsam, dass das reaktive Zentrum immer sterisch gehindert ist, wodurch die Reaktion unvollständig bleibt. Dies spiegelt sich besonders beim „grafting onto“ wider, wo ein dicht funktionalisiertes Polymerrückgrat mit Makromolekülen zur Reaktion gebracht wird. Ebenso ist beim „grafting through“ die Homopolymerisation der MM sterisch gehindert.



*Abb. 9: Darstellung der unterschiedlichen Reaktionswege zur Herstellung von Kammpolymeren nach [45].*

### Grafting onto

Beim „grafting onto“ werden funktionalisierte Makromoleküle zur Reaktion mit einem funktionalisierten Polymerrückgrat gebracht. Die funktionalisierten Makromoleküle werden oft ausgehend von kontrollierten Polymerisationsverfahren hergestellt. Im letzten Syntheseschritt werden diese mit dem funktionalisierten Polymerrückgrat über Kupplungsreaktionen zur Reaktion gebracht, und es werden Kammpolymere gebildet. Synthesewege, die durch „grafting onto“ zu Kammpolymeren führen, sind in der Literatur nicht ausführlich beschrieben. Dies liegt daran, dass Kupplungsreaktionen der Makromoleküle auf Grund der hohen sterischen Anforderung erschwert sind.

HAWKER et al.<sup>75</sup> kuppelten Polyetherdendrone an ein funktionalisiertes Polymerückgrat (Abb. 10). Hierzu erzeugten sie durch die kontrollierte radikalische

Copolymerisation von Styrol mit *N*-Oxysuccinimid-4-vinylbenzoat mit einem unimolekularen Initiator ein zu 10 % bis 40 % funktionalisiertes Polymerrückgrat von molaren Massen zwischen 43.000 g/mol und 65.000 g/mol. Dieses wurde nachfolgend mit Amin-funktionalisierten Dendronen umgesetzt. Bei einem Generationenbaum von zwei bis vier konnte nachgewiesen werden, dass ca. 30 % aller funktionalisierten Gruppen in dem Polymerrückgrat Kupplungsreaktionen eingegangen sind. Ebenso konnte von HAWKER et al. gezeigt werden, dass mit steigendem Raumanspruch des Dendrons - und somit bei einer höheren Anzahl an Generationen des Dendrons - der Umsatz der Kupplungsreaktion stark abnimmt. Der Umsatz beträgt bei Polyetherdendronen der 3. Generation 70 %, bei denen der 5. Generation nur noch 20 %.

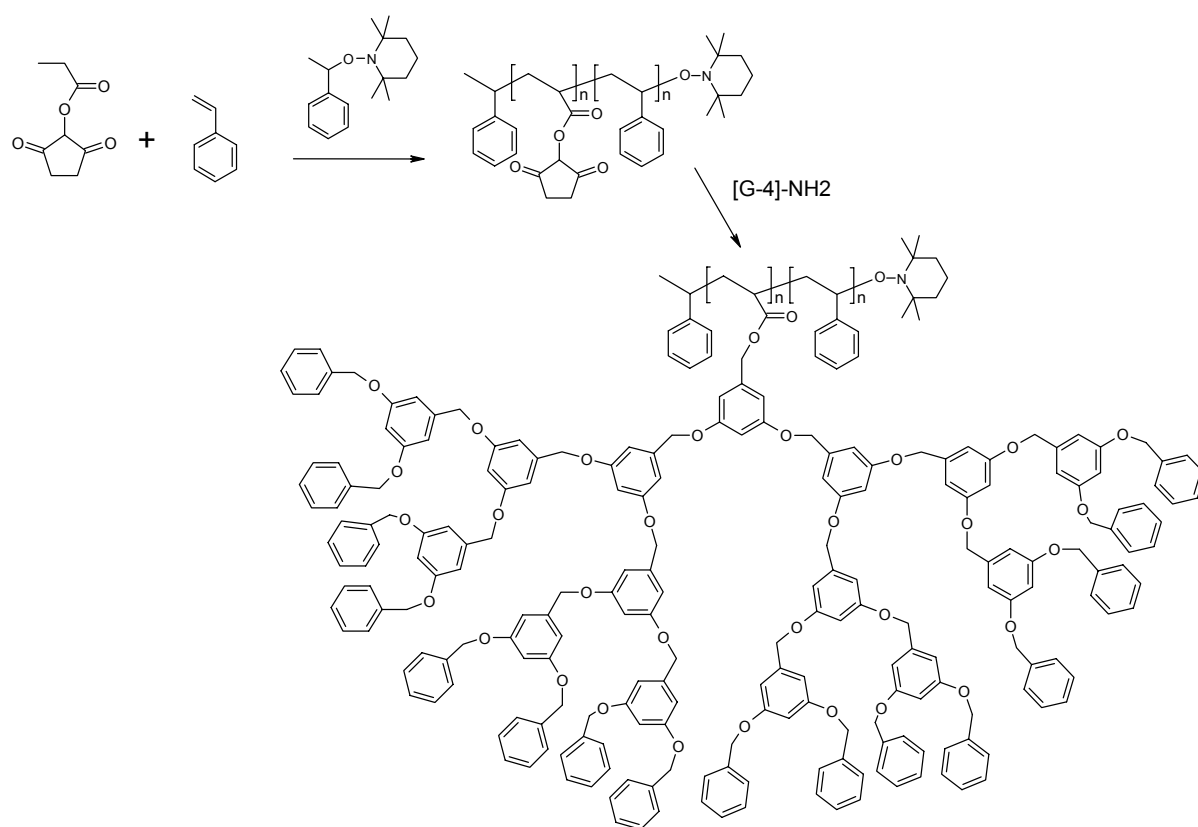
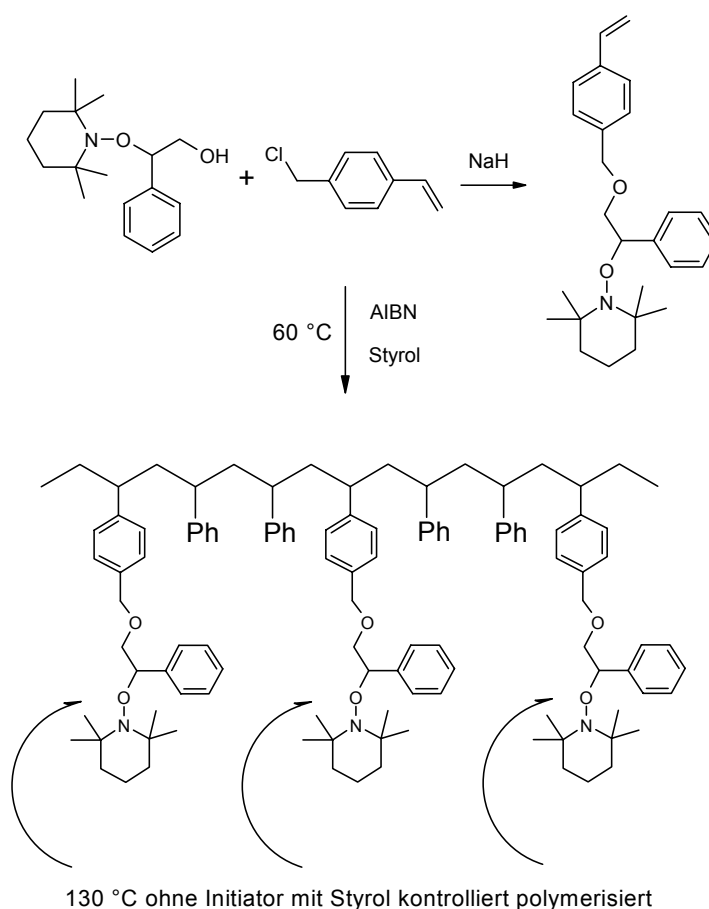


Abb. 10: Synthese von Graftpolymeren mit Dendrimeren nach [75].

### Grafting from

Das „grafting from“ beschreibt die Polymerisation, welche ausgehend von einem funktionalisierten Polymerrückgrat gestartet wird. Je höher die Funktionalität des Polymerrückgrats ist, desto dichter ist das resultierende Kammpolymer. HAWKER et al.<sup>76</sup> synthetisierten ein monomeres Alkoxyamin durch eine Substitutionsreaktion

aus einem hydroxyfunktionalisierten Alkoxyamin mit *p*-Chlormethylstyrol. Diese Monomere copolymerisierten sie radikalisch bei 60 °C in Gegenwart von AIBN mit Styrol. Die molare Masse des funktionalisierten Polymerrückgrats betrug 12.000 g/mol, die Polydispersität 1,86. Anschließend setzten sie das Polymerrückgrat zur kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol ohne Zugabe eines Initiators bei 130 °C ein, woraus eine molare Masse von 86.000 g/mol mit einer Polydispersität von 1,26 resultierte. Die Analyse der abgespalteten Seitenketten ergab molare Massen von 23.000 g/mol (Abb.11).



130 °C ohne Initiator mit Styrol kontrolliert polymerisiert

Abb. 11: Beispiel zur Synthese eines Kammpolymers durch „grafting from“ nach [76].

### Grafting through

Beim „grafting through“ handelt es sich um die Homopolymerisation von MM oder die Copolymerisation von MM mit Monomeren. Besonders interessant sind Homopolymerisationen von MM, da die zur Reaktion gebrachten Endgruppen das Polymerrückgrat bilden. Gleichzeitig ist der aus der Homopolymerisation resultierende Kamm dicht funktionalisiert und weist die größtmögliche Anzahl aufeinander

folgender Seitenarme auf. Die Synthese von MM und deren Homo- und Copolymerisation ist in Abschnitt 2.8 beschrieben.

## 2.8 Darstellung und Polymerisation von Makromonomeren

Makromonomere sind oligomere oder polymere Monomere, die eine oder mehrere polymerisierbare Funktionalitäten aufweisen. Somit lassen sich die MM in zwei Hauptgruppen unterteilen. MM mit nur einer Funktionalität lassen sich als übliches Monomer einsetzen, wohingegen MM mit mehr als einer Funktionalität zum Aufbau von definierten Netzwerken dienen können.<sup>77</sup> Befindet sich z. B. an jedem Ende eines MM genau eine polymerisierbare Doppelbindung, so lassen sich Netzwerke aufbauen, bei denen der Abstand der Vernetzungspunkte genau proportional der Kettenlänge des MM ist. Befinden sich beide Funktionalitäten an einer Seite des Moleküls, so werden vorwiegend Sternpolymere gebildet, die im Kern vernetzte Strukturen aufweisen.

Mit der Synthese, Homo- und Copolymerisation von MM, beschäftigen sich unter anderem die Arbeitsgruppen TSUKAHARA<sup>78,79,80,99,100</sup>, ITO<sup>81,82,83</sup>, NAKAHAMA<sup>88</sup>, THANG<sup>97</sup>, HADDLETON<sup>96</sup> und RIZZARDO<sup>98</sup>.

Ein Übersichtsartikel zur Herstellung von MM und deren Homo- und Copolymerisation ist 1999 von ITO und KAWAGUCHI erschienen.<sup>84</sup>

### 2.8.1 Synthese von Makromonomeren

MM werden durch Reaktionen hergestellt, bei denen polymerisierbare Gruppen in ein Polymer eingeführt werden. Dies wird überwiegend durch nachfolgende Reaktionen erreicht:<sup>84</sup>

- Terminierungsreaktion
- Initiierungsreaktion
- Transformierungsreaktion
- Radikalübertragungsreaktionen durch Kettentransferreagenzien

Bei der *Terminierungsreaktion* wird eine wachsende Polymerkette durch Zugabe eines Terminators abgefangen. Dieser Terminator muss eine polymerisierbare Doppelbindung oder eine funktionelle Gruppe, die sich anschließend in eine Doppelbindung überführen lässt, enthalten. Für die Terminierungsreaktion eignen sich vor allem



halogenhaltige Monomere, die zum Abfangen der anionischen Polymerisation eingesetzt werden können (vgl. Abschnitt 2.8.1.1).

Durch Anwendung der *Initiierungsreaktion* wird die polymerisierbare Gruppe des MM über einen Initiator zu Beginn der Polymerisation eingeführt. Damit es während der MM-Herstellung nicht zu unerwünschten Polymerisationen der einzuführenden Doppelbindung kommt, muss diese Funktionalität häufig über Schutzgruppen an unerwünschten Nebenreaktionen gehindert werden. Nach erfolgreichem Aufbau des Polymers kann die Schutzgruppe anschließend entfernt werden und es entsteht das MM.

Die *Transformierungsreaktion* dient dazu, im Polymer vorhandene Funktionalitäten durch geeignete Reaktionen in eine Doppelbindung zu überführen (vgl. Abschnitte 2.8.1.1, und 2.8.1.2). So können Polymere mit einer Halogengruppe durch Reaktion mit Natriumacrylaten zu MM umgesetzt werden.

*Kettentransferreagenzien* (z. B. Cobaltkomplexe und Allylsulfide) bewirken während der Polymerisation die Übertragung eines Radikals auf das Polymer, wodurch Doppelbindungen entstehen können (vgl. Abschnitt 2.8.1.3).

MM-Synthesen werden häufig ausgehend von kontrollierten Polymerisationsverfahren durchgeführt. Somit wird es möglich, MM einheitlicher Kettenlänge herzustellen. Die Kombination der anionischen Polymerisation mit der Terminierungs- und/oder Transformierungsreaktion ist die am meisten angewandte Technik, um MM herzustellen.<sup>87,88,89,90,100</sup> Ebenso werden ausgehend von der ATRP in Kombination mit der Transformierungsmethode MM synthetisiert.<sup>85,86,91</sup> Eine Auswahl wichtiger Synthesestrategien von MM ist in den nachfolgenden Abschnitten dargestellt.

### **2.8.1.1 Kombination der anionischen Polymerisation mit der Transformierungs- und/oder Terminierungsreaktion**

TSUKAHARA et al.<sup>99</sup> synthetisierten durch die Kombination der anionischen Polymerisation von Styrol mit der Transformierungsmethode MM mit geringen Molmassen von 4.000 g/mol bis 13.000 g/mol und niedrigen Polydispersitäten von  $Pd = 1,06 - 1,23$ . Im ersten Reaktionsschritt wurde die anionische Polymerisation von Styrol bei der gewünschten MM-Kettenlänge durch Zugabe eines Epoxides bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  terminiert, wodurch auf das Polymer eine OH-Funktionalität übertragen wurde. Diese wird im darauf folgenden Reaktionsschritt bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  durch Zugabe eines Methacrylsäurechlorids zum MM umgesetzt (Abb. 12). Eine weitere Möglichkeit ist,

die anionische Polymerisation direkt mit halogenierten Monomeren abzufangen, wodurch ohne weitere Reaktion MM entstehen (Abb. 12). Durch den Einsatz verschiedener chloridhaltiger Monomere ist es außerdem möglich, gezielt MM herzustellen, die unterschiedlich polare doppelbindige Endgruppen tragen. Dies ermöglicht es, durch Homopolymerisation Kammpolymere zu synthetisieren, bei denen das Polymerrückgrat und die Seitenketten aus verschiedenen polaren Monomeren aufgebaut sind.

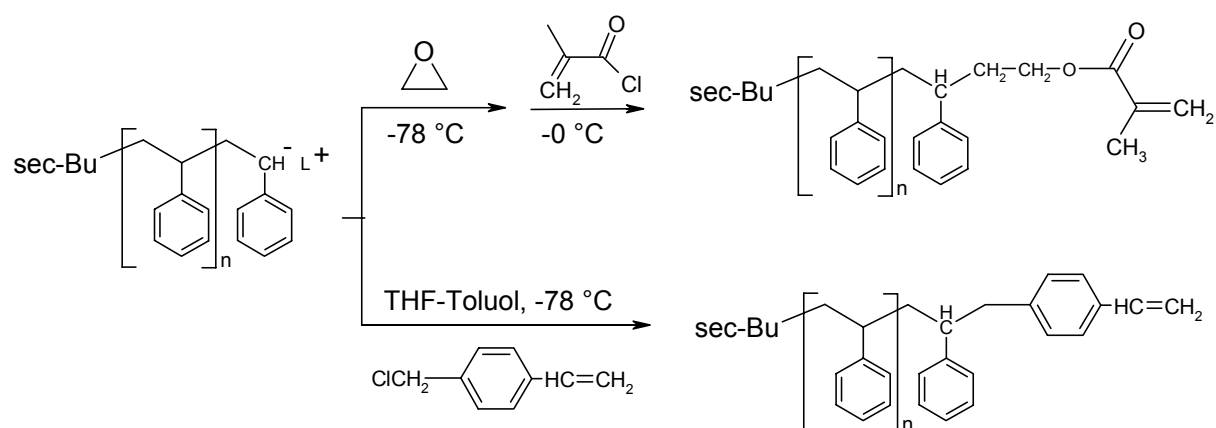


Abb. 12: Synthesestrategien zur Herstellung von MM nach [99].

Analog zur aufgezeigten Methode synthetisierten HATADA et al.<sup>87</sup> Methacrylat-MM, indem sie anionisch Methylmethacrylat polymerisierten und zum Abbruch *p*-Vinylbenzylbromid zugaben.

NAKAHAMA et al.<sup>88</sup> synthetisierten ausgehend von der anionischen Polymerisation von Styrol und Isopren  $\omega$ -Styrylmakromonomere, indem sie bei -78 °C in THF unterschiedliche 4- $\omega$ -Halogenalkylstyrole als Terminierungsreagenzien dem Reaktionssystem zugaben.

HEROGUEZ et al.<sup>89,90</sup> synthetisierten  $\omega$ -Norbornylstyrolmakromonomere, indem sie die anionische Polymerisation von Styrol mit Ethylenoxid terminierten und anschließend eine Transformierung mit 5-Norbornyl-2-carbonsäurechlorid durchführten (Abb.13).

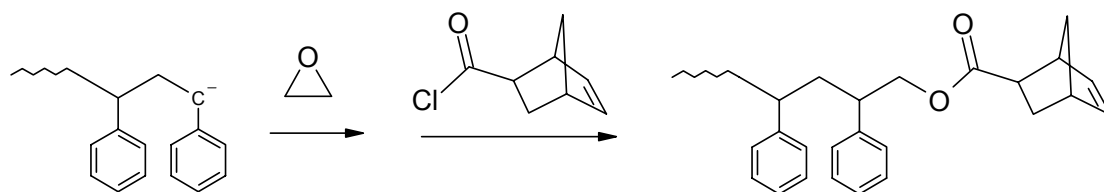


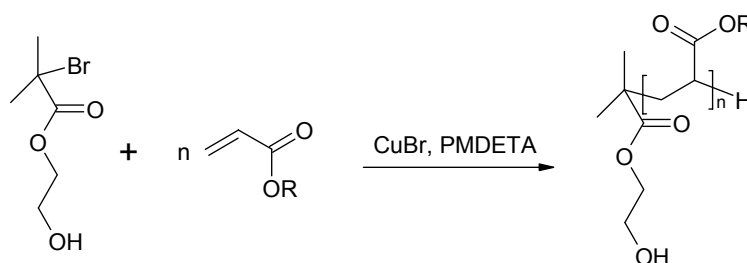
Abb. 13: Syntheseweg zu  $\omega$ -Norbornylstyrolmakromonomeren nach [89,90].

Weiter synthetisierten sie durch die anionische Polymerisation von Ethylenoxid und Terminierung mit 5-Norbornyl-2-carbonsäurechlorid  $\omega$ -Norbornylethylenoxidmakromonomere.

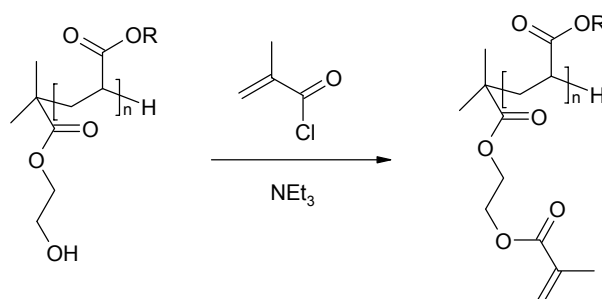
### 2.8.1.2 Kombination der ATRP mit der Transformierungsreaktion

Müller et al.<sup>91</sup> synthetisierten MM aus *n*-BuA und *tert*-BuA durch Einsatz von 2-Hydroxyethyl-2-bromisobutyrat (OH-funktionalisierter Initiator), *tert*-BuA und N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethyltriamin (PMDETA) und anschließender Transformierung der Hydroxygruppe mit Methylacryloylchlorid (Abb. 14).

#### 1. Schritt: ATRP



#### 2. Schritt: Transformierung



**Abb. 14:** MM-Herstellung durch ATRP in Kombination mit der Transformierungsmethode nach [91].

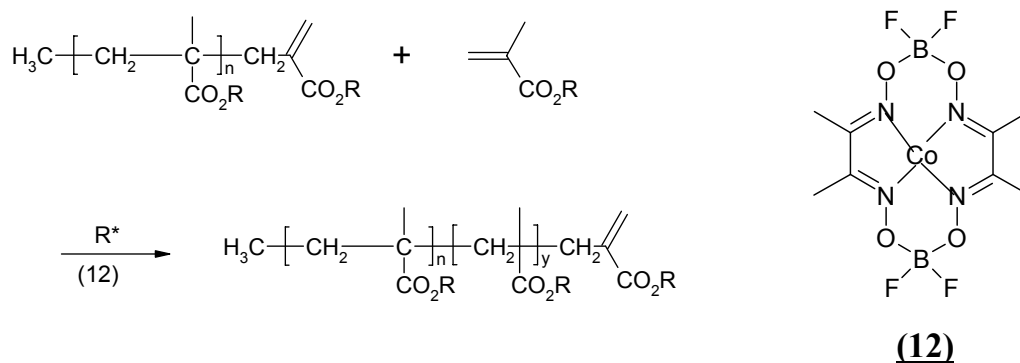
Bei der Herstellung der hydroxyfunktionalisierten BuA-Polymeren betrug die Reaktionszeit 60 h und die Reaktionstemperatur 60 °C. Die Ausbeute wurde gaschromatographisch bestimmt und betrug 99 %. Das Produkt wies Polydispersitäten von 1,17 und eine molare Masse von 3.000 g/mol auf. Die hydroxyfunktionalisierten *tert*-BuA-Polymere wurden bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C und einer Reaktionszeit von 70 h hergestellt. Die Ausbeute betrug 97 % und die molare Masse des Polymers betrug 3.100 g/mol mit einer Polydispersität von 1,19. Zur MM-

Herstellung wurden die hydroxyfunktionalisierten Polymere in THF gelöst und mit Methacryloylchlorid in Gegenwart von Triethylamin als Säurefänger umgesetzt.

### 2.8.1.3 Radikalübertragungsreaktionen

Die Synthese von Acrylat- und Methacrylat-MM erfolgt häufig durch Radikalübertragungsreaktionen.<sup>92,95,96,97,98</sup>

An Hand der von ENIKOLOPYAN et al.<sup>93</sup> und BURCZYK et al.<sup>94</sup> erstmals in der Literatur beschriebenen Reaktion synthetisierten HADDLETON et al.<sup>95</sup> dimere, trimere und tetramere Methylmethacrylate aus einer MMA/Butanon-Lösung in Gegenwart von 2,2-Azobisisobutyrat und Co(II)-Komplexen **(12)** bei 75 °C innerhalb von 24 h (Abb. 15). Bei dieser Reaktion wird der Cobalt-(II)-Komplex über eine Kettenübertragungsreaktion zum Cobalt-(III)-H-Komplex überführt und es bilden sich ungesättigte Methylmethacrylatoligomere. Das Gemisch aus di-, tri- und tetramerem MMA wurde anschließend durch Vakuumdestillation aufgetrennt. Der Reaktionsmechanismus für die katalytische Kettenübertragungsreaktion ist derzeit nicht genau bekannt.



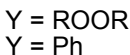
*Abb. 15: Reaktion zur Darstellung von oligomeren Methacrylaten durch katalytische Kettenübertragungsreaktion [95].*

Ebenso untersuchten HADDLETON et al.<sup>96</sup> die Kettenübertragungsreaktion von 2-Brommethylmethacrylat (MBrMA) bei Polymerisationen von MMA und Styrol. In Miniemulsion polymerisierten sie bei 70 °C MMA in Gegenwart von MBrMA und synthetisierten so MM (Abb. 16). Die molare Masse des MM betrug  $\approx 9.600$  g/mol, die  $Pd \approx 1,8$ . Experimente ohne Zugabe von MBrMA ergaben molare Massen von  $\approx 1.000.000$  g/mol und bestätigen somit die Effektivität des Kettenübertragungsreagenzes.



*Abb. 16: Schematische Darstellung der MM-Synthese durch Kettenübertragungsreaktionen von 2-Brommethylethacrylat nach [96].*

THANG et al.<sup>97</sup> synthetisierten BuA-Polymere ohne Zugabe eines Kettenübertragungsreagenzes durch Erhitzen eines Gemisches aus PBuA ( $M_n = 110.000$  g/mol,  $Pd \approx 1,1$ ) und 10 ma% iger BuA-Lösung in *n*-Butylacetat auf 150 °C in Gegenwart von 2,2-Azobis-(2-methylpropan). Die aus der Radikalübertragungsreaktion resultierenden MM wiesen Molmassen von  $\approx 2.000$  g/mol und Polydispersitäten zwischen 1,7 und 2,9 auf. An Hand konzentrationsabhängiger Untersuchungen konnten sie zeigen, dass bei niedrigen Monomerkonzentrationen der Mechanismus des „Backbiting“ und bei hoher Monomerkonzentration die intermolekulare Abstraktion überwiegt (Abb. 17).



*Abb. 17: Reaktionsmechanismen zur Darstellung von MM (intramolekulare Abstraktion, „Backbiting“ und  $\beta$ -Spaltung) nach [97].*

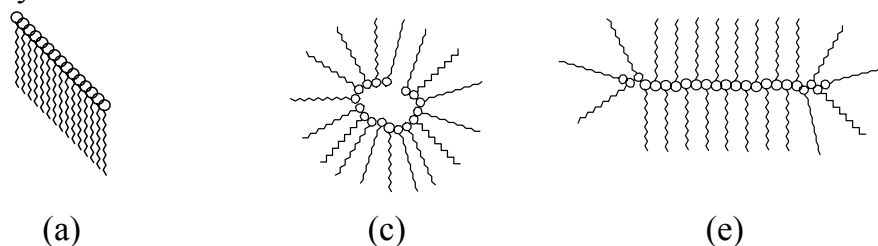
RIZZARDO et al.<sup>98</sup> untersuchten unter anderem allylische Sulfid- und Peroxidverbindungen sowie Vinylether auf ihre Eigenschaft als Kettenübertragungsreagenzien. Ausgehend von allylischen Sulfidverbindungen konnten Makromonomere,

aus allylischen Peroxidverbindungen epoxidfunktionalisierte Polymere und aus Vinylether ketonfunktionalisierte Polymere synthetisiert werden.

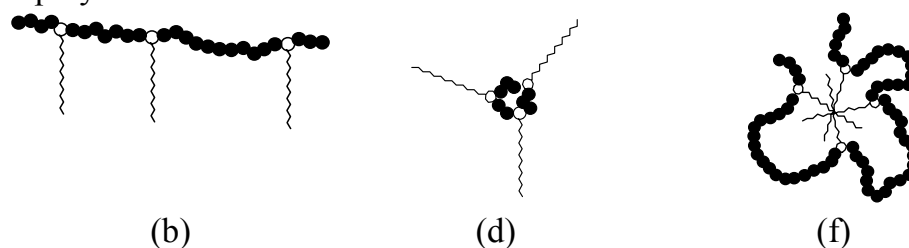
### 2.8.2 Homo- und Copolymerisation der Makromonomere

Bei der Homopolymerisation von MM mit nur einer Funktionalität erhält man theoretisch drei strukturell unterschiedliche Produkte (Abb. 17). Diese können an Hand der Polymerarchitektur in Kammpolymere **(a)**, Sternpolymere **(c)** und Bürstenpolymere **(e)** unterteilt werden. Die unterschiedlichen Strukturen können über die Kettenlänge der Polymere beeinflusst werden. Kurze Polymakromonomere bilden oft eine Kammstruktur, große Polymakromonomere liegen meist als Sternpolymer vor. Bei der Copolymerisation von MM mit Monomeren erhält man Polymerstrukturen, die in nachfolgende Kategorien eingeteilt werden können (Abb. 18): Kammpolymere **(b)** und sternartige Polymere **(d)** mit geringerer Anzahl an Seitenketten als bei Produkten der Homopolymerisation und blumenartige Polymere **(f)**.

Homopolymerisation von MM



Copolymerisation von MM



*Abb. 18: Polymakromonomere die durch Homopolymerisation **(a)**, **(c)** und **(e)** und Copolymerisation **(b)**, **(d)** und **(f)** von MM entstehen können. Kammpolymere **(a)** und **(b)**, Sternpolymere **(c)** und **(d)**, Bürstenpolymere **(e)** und Polymere blumenartiger Architektur **(f)** nach [84].*

Die Homopolymerisation von MM unterscheidet sich wesentlich von der Polymerisation kleiner Monomere. So ist in Bezug auf das Monomer die Segmentdichte um das wachsende Radikal im Vergleich zu einem linear wachsenden Polymer

mit üblichen Monomeren stark unterschiedlich. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Homopolymerisation stark von der MM-Konzentration in der Lösung beeinflusst wird.

### Homopolymerisation

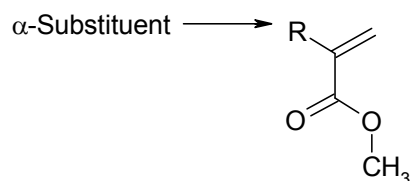
TSUKAHARA et al.<sup>99</sup> untersuchten die Homopolymerisation von styryl- und methacryloyl- funktionalisierten Polystyrolen (VB-PSt und MA-PSt) der molaren Masse von  $\approx 5.000$  g/mol und  $\approx 13.000$  g/mol. Die Experimente wurden bei 60 °C mit 16,4 mmol/L AIBN in Benzol unter Variation der MM-Konzentration über 24 h durchgeführt. Die Bestimmung des MM-Umsatzes erfolgte an Hand der GPC-Messkurven durch Vergleich der integrierten Peakflächen der nicht reagierten MM mit dem neu entstandenen Polymer. Sie konnten feststellen, dass die MM-Umsätze innerhalb des Konzentrationsbereich 30 ma% - 80 ma% drastisch ansteigen. Dies führten sie auf die hohen Viskositäten zurück und nahmen in Analogie zum Geleffekt an, dass Abbruchreaktionen zurückgedrängt werden und es somit zur Umsatzsteigerung kommt. An den MM der molaren Masse von  $\approx 4.000$  g/mol konnte festgestellt werden, dass die Umsätze des MA-PSt deutlich höher lagen als beim VB-PSt. Die MM höherer Molmassen unterscheiden sich im Umsatz nicht. Aus Zeit-Umsatz-Kurven konnten TSUKAHARA et al. ermitteln, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit beim MA-PSt wesentlich größer war als von VB-PSt. Dies trifft sowohl für die MM mit 4.000 g/mol als auch mit 13.000 g/mol zu. Bei gleichen Konzentrationen der in der Kettenlänge unterschiedlichen MM, zeigen die Längerkettigen immer die höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten. Dies liegt an der höheren molaren Masse der MM die bei gleicher Konzentration einen stärkeren Geleffekt verursachen.

TSUTSUMI et al.<sup>100</sup> untersuchten ebenfalls die Homopolymerisation MA-PSt in Abhängigkeit der MM-Konzentration. Zu diesem Zweck synthetisierten sie MM mit einer molaren Masse von 2.700 g/mol und einer Polydispersität von 1,07. Der Funktionalitätsgrad wurde mittels NMR bestimmt und betrug 96 %. Die Homopolymerisation wurde bei 60 °C in Benzol in Gegenwart von 16,4 mmol/L AIBN durchgeführt und erreichte MM-Umsätze von bis zu 95 %. Die MM-Konzentrationen betrugen 0,15 mol/L bis 0,2 mol/L. Ebenso wie der MM-Umsatz ist der Polymerisationsgrad stark von der MM-Konzentration abhängig und stieg exponentiell innerhalb des Konzentrationsbereiches 0 bis 0,2 mol/L auf einen Polymerisationsgrad von ca. 500 an. ESR-Messungen der Radikalkonzentrationen in

Abhängigkeit der MM-Konzentrationen zeigten, dass die Wachstumskonstante  $k_p$  unabhängig von der MM-Konzentration ist und zwischen 25 L/mol·s und 35 L/mol·s liegt. Gleichzeitig ist die Terminierungskonstante  $k_t$  stark von der MM-Konzentration abhängig und verringert sich im Bereich von 0,037 mol/L bis 0,22 mol/L von 19.000 L/mol·s auf 1.500 L/mol·s. Daraus folgerten TSUTSUMI et al., dass das Ansteigen der Radikalkonzentration durch die Verringerung der Terminierung auf Grund sterischer Hinderung am MM-Radikal und hoher Viskosität des Reaktionsmediums hervorgerufen wird.

Ebenso wie die MM-Konzentration einen Einfluss auf die Homopolymerisation hat, führen die sterischen Verhältnisse der MM zu Problemen bei der Homopolymerisation.

Spezielle Untersuchungen von YAMADA und KOBATAKE<sup>101</sup> an dimeren und trimeren Methylacrylaten (MAD und MAT) und  $\alpha$ -substituierten Methylacrylaten zeigten, dass die Homopolymerisation in Folge zunehmender sterischer Hinderung immer langsamer verläuft. Sie bestimmten für MAT eine Wachstumskonstante  $k_p = 2,4$  L/mol·s und eine Terminierungskonstante  $k_t = 0,07$  L/mol·s. Für die unterschiedlich  $\alpha$ -substituierten Methylacrylaten (Abb. 19) sind die Wachstums- und Terminierungskonstanten in Tabelle 3 wiedergegeben.



*Abb. 19: Struktur der untersuchten  $\alpha$ -substituierten Methylacrylate*

*Tab. 3: Über ESR bestimmte  $k_p$  und  $k_t$ -Werte für  $\alpha$ -substituierte Methylacrylate bei 60 °C.*

$\alpha$ -Substituent	$k_p$ [L/mol·s]	$k_t \cdot 10^{-6}$ [L/mol·s]	Ref.
CH <sub>3</sub>	510	42	102
CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	298	8	103
CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	350	2,1	104
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	8,6	21	105
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	19	0,51	106
CH <sub>2</sub> CH(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,0	0,07	107



Die dargestellten Untersuchungen zeigen, dass die Homopolymerisation von MM, besonders die von  $\alpha$ -substituierten Methacrylatmakromonomeren, durch sterische Hinderung erschwert ist. Durch Copolymerisationen von MM mit niedermolekularen Monomeren kann diese sterische Hinderung überwunden werden.

### Copolymerisation

MADRUGA und ROMÁN<sup>108</sup> führten Experimente zum Copolymerisationsverhalten von PSt-MM, funktionalisiert mit einer Methacryloylgruppe, mit BuA durch. Die Reaktionen wurden in Benzol mit 1,46 mol/L BuA, 0,02 mol/L AIBN und unterschiedlicher MM-Konzentration der molaren Masse von 4.500 g/mol durchgeführt. Sie stellten fest, dass die Reaktivität des MM nicht nur von der molekularen Struktur, sondern ebenso von der Masse des MM abhängig ist. In Abhängigkeit der MM-Konzentration stellten sie fest, dass das Verhältnis der Wachstums- zur Terminierungskonstanten bei niedrigen Konzentrationen nahezu konstant ist und erst bei MM-Konzentrationen von mehr als 120 g/L stark beeinflusst wird. Unter Annahme, dass das Reaktionsmedium sich noch nicht im glasartigen Zustand befindet (Geleffekt), wird die  $k_p$  des BuA nicht beeinflusst. Sie folgerten hieraus, dass das MM einen starken Einfluss auf die Terminierungskonstante des Systems hat. Diese steigt mit der MM-Konzentration stark an.

MÜLLER et al.<sup>109</sup> führten Copolymerisationen von MMA mit MMA-MM in Abhängigkeit der MM-Kettenlänge und -Konzentration bei 60 °C mit AIBN in Toluol durch. Die Ergebnisse zeigten, dass bei niedrigen Konzentrationen des MM der Umsatz höher ist als bei hohen MM-Konzentrationen. Sie führten dies auf die höhere Viskosität des Reaktionssystems zurück. Bei niedrigen Konzentrationen betrug der Umsatz ca. 45 %, bei hohen ca. 10 %. Weiter stellten sie fest, dass in Abhängigkeit der Kettenlänge der MM bei gleich bleibendem Monomer/MM-Massenverhältnis die Reaktivität der niedermolekularen MM geringer ist als die der höhermolekularen. Sie folgerten hieraus, dass es einfacher ist, Kammpolymere mit einer geringen Anzahl von höhermolekularen Kämmen herzustellen als mit einer hohen Anzahl niedermolekularer Kämmen.

Kontrollierte radikalische Copolymerisationen von MM wurden derzeit unter anderem von WANG und HUANG<sup>110</sup> und MÜLLER et al.<sup>111</sup> untersucht.

WANG und HUANG<sup>110</sup> führten in Gegenwart von OH-TEMPO und AIBN bei  $T = 125$  °C kontrollierte radikalische Polymerisationen von Polyethylenoxidmakro-

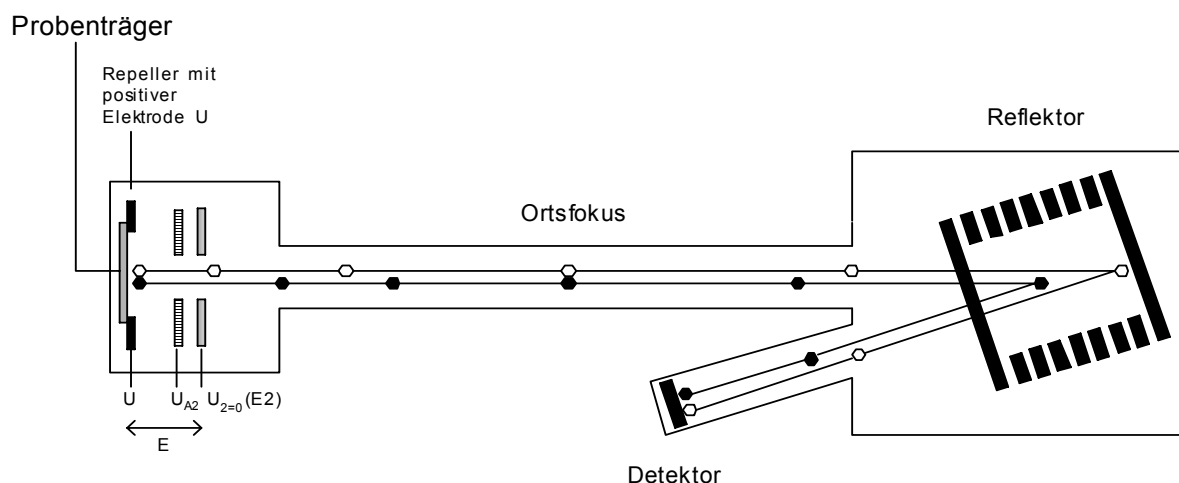
monomeren, mit einer Methacryloylgruppe funktionalisiert, mit Styrol durch. Die Vorreaktionsphase betrug bei 90 °C 3 h. Die Stoffmengenverhältnisse der einzelnen Komponenten betrugen 0,871 mmol MM der molaren Masse 3.400 g/mol, 87,1 mmol Styrol, 0,084 mmol AIBN und 0,151 mmol OH-TEMPO in 10 mL Xylol. Die Ergebnisse zeigten einen linearen Zusammenhang zwischen Molmasse und Umsatz. Bei 60 % Gesamtumsatz wurden Molmassen von 45.000 g/mol in 48 h erreicht. Die Polydispersitäten waren während der Reaktion nahezu konstant bei  $\approx 1,3$ . Der große Vorteil dieser Reaktion liegt darin, dass sowohl die Seitenketten, als auch die Polymerrückgrate mit engen Molmassenverteilungen synthetisiert werden konnten.

MÜLLER et al.<sup>111</sup> untersuchten die Copolymerisation von  $\omega$ -Methacryloyl-PMMA-MM mit BuA durch radikalische und ATRP-Copolymerisation. Zum Vergleich der Ergebnisse führten sie ebenso Copolymerisationen von MMA mit BuA durch. Beim Vergleich der konventionellen radikalischen Copolymerisation von MMA mit BuA mit der ATRP konnten keine Unterschiede in der Reaktivität der Monomere festgestellt werden und sie folgerten, dass das Polymerisationsverfahren keinen Einfluss auf das Copolymerisationsverhalten der Monomere hat. Bei der radikalischen Copolymerisation der MM mit BuA fanden sie mit steigender MM-Konzentration eine starke Erniedrigung der Reaktivität gegenüber MMA. Diese Erniedrigung ist abhängig von der Konzentration der MM, nicht aber von deren Kettenlänge. Die experimentellen Ergebnisse der ATRP-Polymerisation der MM mit BuA zeigten im Gegensatz hierzu annähernd gleiche Reaktivitäten wie bei der Copolymerisation von MMA und BuA. MÜLLER et al. führten dies auf die zeitlich unterschiedlichen Anlagerungsgeschwindigkeiten der Monomere bei der radikalischen und der ATRP-Polymerisation zurück. Da die Copolymerisation mit MM in viskosem Reaktionsmedium erfolgte, ist das ganze System einer Diffusionskontrolle unterworfen. Diese wirkt sich bei der ATRP weniger auf die Reaktivität aus und es wird somit möglich MM in hohen Konzentrationen kontrolliert zu polymerisieren.

## 2.9 Charakterisierung von Polymeren durch MALDI-ToF

Die genaue Charakterisierung funktioneller Gruppen an Polymeren oberhalb einer Molmasse von 2.000 g/mol ist mit der NMR und IR-Spektroskopie nicht gut möglich.<sup>112</sup> Die MALDI-ToF-Analyse hingegen ermöglicht es, Endgruppen an Polymeren auch oberhalb molarer Massen von 2.000 g/mol zu charakterisieren.

Das Messprinzip beruht darauf, dass die zu untersuchenden Polymerproben gelöst, mit einer Matrix und einem Kation auf dem Probenträger auskristallisiert und durch einen Laserstrahl im Hochvakuum auf dem Probenträger ionisiert werden (Abb. 20).



*Abb. 20: Schematische Darstellung einer MALDI-ToF-Reflektor-Messanordnung.*

Unter Einwirkung des Lasers sublimiert die Matrix schlagartig und reißt die Probensubstanz mit sich. Dies geschieht standardmäßig in Gegenwart von Silbertrifluoracetat. Beim Anlegen einer Spannung an die Elektroden nimmt die ionisierte Probensubstanz aus dem elektrischen Feld  $E$  Energie auf und wird beschleunigt. Ionen unterschiedlicher  $m/z$ -Verhältnisse erreichen unterschiedliche Endgeschwindigkeiten. Die sich anschließende feldfreie Flugstrecke bewirkt eine Trennung der ionisierten Stoffe, da Ionen mit hohen Geschwindigkeiten die Flugstrecke schneller zurücklegen als die mit niedrigeren Geschwindigkeiten.

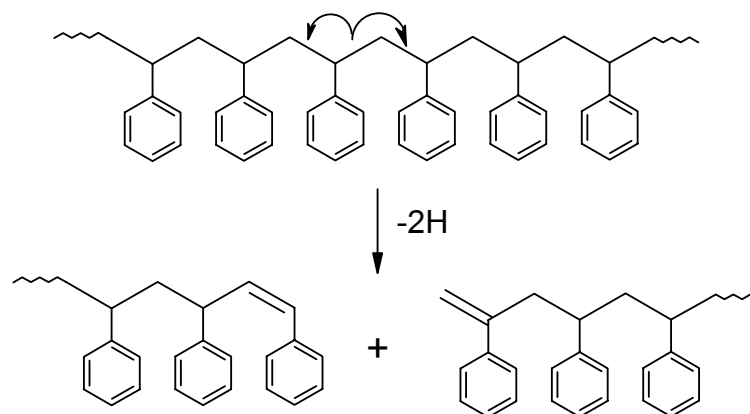
Ionisierte Stoffe gleicher  $m/z$ -Verhältnisse erlangen auf Grund unterschiedlicher Positionen im  $E$ -Feld unterschiedliche Geschwindigkeiten. Stärker beschleunigte Teilchen überholen im Flugkörper am Ortsfokus Teilchen mit geringerer Fluggeschwindigkeit. Der Ortsfokus beschreibt den Ort, an dem Teilchen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit zum gleichen Zeitpunkt auftreten. Bei der anschließenden Detektion bewirken unterschiedliche Geschwindigkeiten eine Verbreiterung des Messsignals wodurch die Auflösung des Massenspektrums verschlechtert wird.

Wesentliche Verbesserungen bei der Auflösung der MALDI-ToF-Messanordnungen basieren auf Arbeiten von MAMYRIN et al.<sup>113</sup>. Zur Kompensation der Energiefelder der Ionen werden elektrostatische Felder zum Abbremsen der Ionen

verwendet. Die Korrektur erfolgt dadurch, dass höherenergetische Ionen tiefer in das elektrische Feld eintauchen als niederenergetische Ionen gleicher  $m/z$ -Verhältnisse. Die Flugrichtung der Teilchen wird nachfolgend unter einem bestimmten Winkel umgekehrt und der einfallende Ionenstrahl auf einem Detektor so fokussiert, dass Ionen gleicher  $m/z$ -Verhältnisse im Ortsfokus auf den Detektor auftreffen. Bei dieser Messanordnung handelt es sich um ein ReToF-MS.

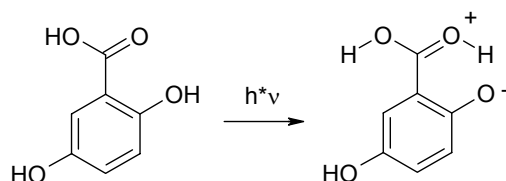
Eine weitere Verbesserung der Auflösung der Massenspektren wurde durch die zeitliche Fokussierung mit einem gepulsten elektrischen Feld erzielt (pulse ion extraction). Hierzu wird die Ionenquelle in zwei Beschleunigungsstufen untergliedert. Die erste Beschleunigungsstufe  $E1$  liegt zwischen  $E2$  und dem Repeller. Zum Zeitpunkt des Laserpulses besteht zwischen dem Repeller und  $E1$  kein Potentialgradient, wodurch sich alle Ionen im evakuierten feldfreien Raum ausbreiten können. Mit einer zeitlichen Verzögerung wird eine Abzugsspannung an  $E1$  angelegt, um die langsameren Ionen zu beschleunigen und so die Geschwindigkeit an die schnelleren Ionen anzugleichen.

ZAMMIT et al.<sup>114</sup> untersuchten Polystyrol (synthetisiert mit AIBN bei 90 °C) mit der Matrix 9-Nitroanthracen in Gegenwart von Silbertrifluoracetat ( $\text{Ag}^+$ ). Im resultierenden Spektrum konnten sie als Hauptpeak Polystyrol mit der Startergruppe Isobutyronitril (IBN) nachweisen. Neben diesem wurden noch weitere Peaks niedrigerer Intensität detektiert. Sie ordneten diese der Startergruppe des Diels-Alder-Produkts und einer Kombination von Styrol/IBN mit einer einzelnen Methacrylnitrilgruppe zu. Zusätzlich identifizierten sie in sehr geringem Maß Fragmentierungsprodukte des Polystyrols, die nach folgendem Mechanismus unter MALDIToF-Bedingungen gebildet werden können (Abb. 21).



*Abb. 21: Fragmentierungsreaktion einer Polystyrolkette unter MALDI-ToF-Bedingungen nach [114].*

DOURGES et al.<sup>115</sup> untersuchten TEMPO-terminierte Polystyrole in Gegenwart der Matrix Dithranol und  $\text{Ag}^+$ , konnten aber keine TEMPO-funktionalisierten Polymere nachweisen. Stattdessen stellten sie in erhöhtem Maß Fragmentierungsprodukte nach dem Reaktionsmechanismus in Abbildung 21 fest, konnten deren Intensität aber nicht erklären. Unter Anwendung der Matrix Dihydroxybenzoesäure ohne  $\text{Ag}^+$  gelang es ihnen, selektiv TEMPO-terminierte Polystyrole in Abwesenheit anderer Peaks nachzuweisen. Auf die Zugabe eines Silbersalzes konnte verzichtet werden, da das für die Protonierung benötigte Kation in diesem Fall von der Matrix selbst geliefert wird (Abb. 22).



*Abb. 22: Intramolekulare Wechselwirkungen des Matrix DHB unter Einwirkung von Laserenergie nach [116].*

BURGUIÈRE et al.<sup>130</sup> konnten TEMPO-terminierte Polymere aus BuMA in der Matrix DHB ohne  $\text{Ag}^+$  bestimmen. Problematisch gestaltete sich allerdings die Peakzuordnung bei TEMPO-terminierten PSt-*b*-BuMA-Polymeren, da durch den Einsatz der Monomere Styrol und BuMA die Peakanzahl im Spektrum erhöht wird.

FARCET et al.<sup>117</sup> gelang es, SG1-terminierte Polybutylacrylate ohne Fragmentierungsprodukte in der Matrix DHB unter Zugabe von  $\text{Na}^+$  nachzuweisen.

ULMER et al.<sup>118</sup> gelang es, Fullerene nachzuweisen, indem er die Matrix 2-[(2E)-3-(4-*tert*-Butyl)-2-methyl-prop-2-enyliden]malonnitril (DCTB) unter Zugabe geringer Mengen an Alkalisalzen einsetzte.

Durch Einsatz von DCTB ist es ebenfalls möglich, Methacrylatpolymere mit wesentlich geringerer Laserenergie zu ionisieren, als es in Gegenwart von DHB möglich ist.<sup>119</sup> Aus diesem Grund könnte sich die Matrix für RAFT-Polymere, funktionalisierte Makroinitiatoren und bifunktionelle Makroinitiatoren, die unter MALDI-ToF-Bedingungen labil sind, eignen.<sup>120</sup>

MÜLLER et al.<sup>121</sup> untersuchten Benzyl- und Cumyldithiocarbamate mit der Matrix Dithranol unter Zugabe von  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Salzen. Sie konnten sowohl unfragmentierte Produkte als auch Verbindungen ohne RAFT-Gruppe detektieren. Ob es zur Fragmentierung der RAFT-Verbindung unter MALDI-ToF-Bedingungen kam, konnte nicht genau geklärt werden. MALDI-ToF-Spektren, bei denen die RAFT-Verbindung

vorher hydrolisiert und anschließend unter identischen Bedingungen im MALDI-ToF gemessen wurden, zeigten keine Fragmentierungsprodukte, die während der Hydrolyse entstanden sind. Dies ist ein Hinweis darauf, dass RAFT-Verbindungen unter MALDI-ToF-Bedingungen fragmentieren können. Grund hierfür kann die verwendete Laserfrequenz bei 337 nm sein, die nahe der Schwingungsbande der RAFT-Gruppe bei 296 nm liegt.

NONAKA et al.<sup>122</sup> untersuchten mit Chlor funktionalisierte PSt, PMA und PMMA mit der Matrix Dithranol ohne Zugabe von Silber. Bei der Analyse des funktionalisierten PSt konnten sie nur Fragmentierungsprodukte nachweisen. Bei PMA und PMMA wurden Teilfragmentierungen festgestellt.

Die MALDI-ToF-Analyse von synthetischen Polymeren ist eine relativ neue Analysenmethode, die verstärkt in den letzten Jahren zur Charakterisierung von funktionalisierten Polymeren herangezogen wird. PASCH und SCHREPP<sup>123</sup> veröffentlichten hierzu 2003 ein Buch, welches sich speziell mit der MALDI-ToF-Analyse von Polymeren beschäftigt.

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Verwendete Substanzen

#### Initiatoren

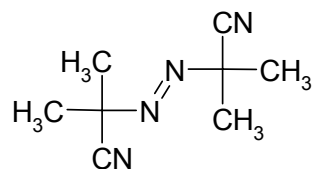
##### AIBN

$M = 164,21 \text{ g/mol}$ ;  $F_p = 102 \text{ }^\circ\text{C} - 104 \text{ }^\circ\text{C}$

Bezugsquelle: Merck

Reinigung: Umkristallisieren aus

Ether



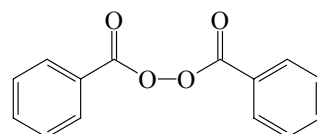
##### Dibenzoylperoxid (BPO)

$M = 242,23 \text{ g/mol}$ ;  $F_p = 103 \text{ }^\circ\text{C} - 105 \text{ }^\circ\text{C}$

Bezugsquelle: Merck

Reinigung: Umkristallisieren aus

Chloroform/Methanol

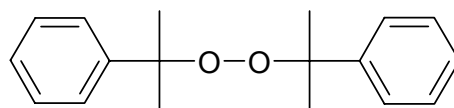


##### Dicumylperoxid (DCP)

$M = 270,37 \text{ g/mol}$ ;  $F_p = 39 - 41 \text{ }^\circ\text{C}$

Bezugsquelle: Fluka

Das Produkt wurde ohne Reinigung eingesetzt.

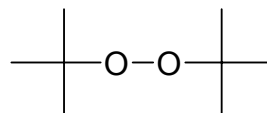


##### Di-tert-butylperoxid (DTBPO)

$M = 146,23 \text{ g/mol}$

Bezugsquelle: Fluka

Das Produkt wurde ohne Reinigung eingesetzt.



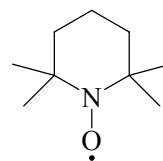
#### N-Oxyle

##### 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl (TEMPO)

$M = 156,25 \text{ g/mol}$ ;  $F_p = 36 - 39 \text{ }^\circ\text{C}$

Bezugsquelle: Fluka

Das Produkt wurde ohne Reinigung eingesetzt.

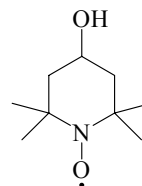


##### 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl (4-Hydroxy-TEMPO)

$M = 172,25 \text{ g/mol}$ ;  $F_p = 79 - 71 \text{ }^\circ\text{C}$

Bezugsquelle: Hüls

Das Produkt wurde ohne Reinigung eingesetzt.



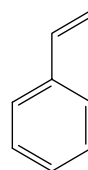
## Monomere

### Styrol (St)

$M = 104,15 \text{ g/mol}$ ;  $K_p = 145 - 146 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $d^{20} = 0,906 \text{ g/cm}^3$

Bezugsquelle: Aldrich

Reinigung: Vakuumdestillation

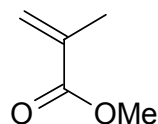


### Methylmethacrylat (MMA)

$M = 100,12 \text{ g/mol}$ ;  $K_p = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $d^{20} = 0,936 \text{ g/cm}^3$

Bezugsquelle: Aldrich

Reinigung: Vakuumdestillation

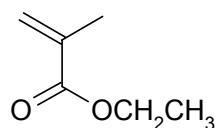


### Ethylmethacrylat (EMA)

$M = 114,15 \text{ g/mol}$ ;  $K_p = 119-121 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $d^{20} = 0,91 \text{ g/cm}^3$

Bezugsquelle: Merck

Reinigung: Vakuumdestillation

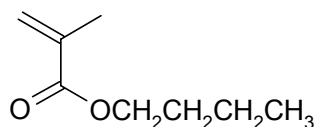


### Butylmethacrylat (BuMA)

$M = 142,20 \text{ g/mol}$ ;  $K_p = 163 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $d^{20} = 0,89 \text{ g/cm}^3$

Bezugsquelle: Merck

Reinigung: Vakuumdestillation

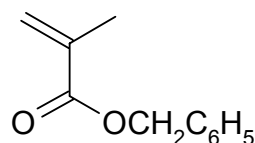


### Benzylmethacrylat (BzMA)

$M = 176 \text{ g/mol}$

$K_p = 232 \text{ }^\circ\text{C}$

$d^{20} = 1,04 \text{ g/cm}^3$

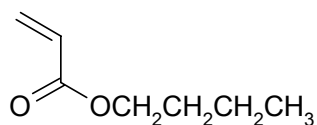


### Butylacrylat (BuA)

$M = 128,17 \text{ g/mol}$ ;  $K_p = 147-148 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $d^{20} = 0,90 \text{ g/cm}^3$

Bezugsquelle: Merck

Reinigung: Vakuumdestillation

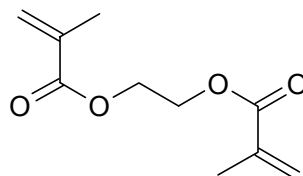


### Ethylenglykoldimethacrylat

$M = 198,22 \text{ g/mol}$ ;  $K_p = 98 \text{ }^\circ\text{C} - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $d^{20} = 1,05 \text{ g/cm}^3$

Bezugsquelle: Merck

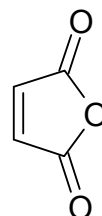
Reinigung: Inhibitorentferner



### Maleinsäureanhydrid

$M = 98,06 \text{ g/mol}$ ;  $F_p = 51 \text{ }^\circ\text{C} - 53 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $d^{20} = 1,32 \text{ g/cm}^3$

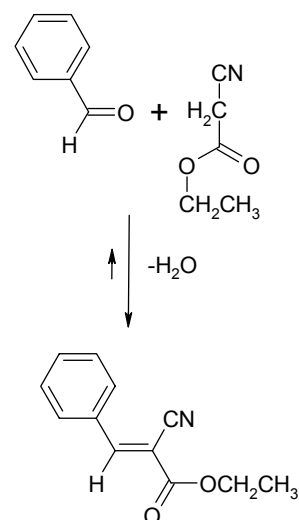
Bezugsquelle: Merck





### Cyanzimsäurereethylester (Synthese nach [124])

0,1 mol frisch destilliertes Benzaldehyd und 0,1 mol Cyanessigsäureethylester wurden in 30 mL 70 %igem Methanol gelöst und unter Zugabe von 1,5 mL - 2 mL Piperidin zu CZE umgesetzt. Das Produkt wurde abfiltriert, durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Methanol gereinigt und anschließend in wenig Ethanol mehrmals umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des CZE betrug 50 °C.



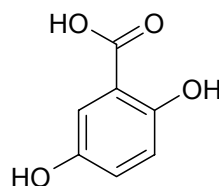
### Matrices

#### 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB)

$M = 154,12 \text{ g/mol}$ ;  $F_p = 202-206 \text{ °C}$

Bezugsquelle: Merck

pa.

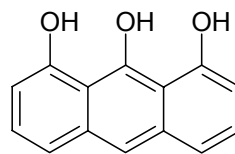


#### 1,8,9-Anthracenriol

$M = 226,23 \text{ g/mol}$

Bezugsquelle: Fluka

pa.



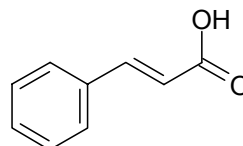
#### trans-Zimtsäure

trans-3-phenylpropensäure

$M = 148,16 \text{ g/mol}$ ;  $F_p = 131 \text{ °C} - 134 \text{ °C}$ ;  $d^{20} = 1,25 \text{ g/cm}^3$

Bezugsquelle: Merck

pa.



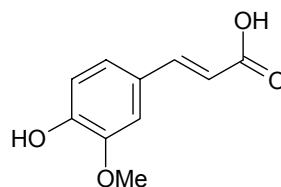
#### trans-Ferulasäure

4-Hydroxy-3-methoxyzimtsäure

$M = 194,19 \text{ g/mol}$ ;  $F_p = 169 - 172 \text{ °C}$

Bezugsquelle: Merck

pa.



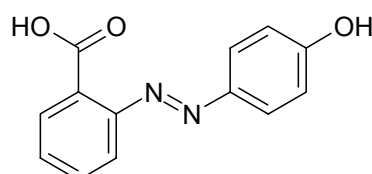
#### 2-(4-Hydroxyphenylazo)benzoesäure

HABA; 4-Hydroxyazobenzo-2-carbonsäure

$M = 242,24 \text{ g/mol}$ ;  $F_p = 204 - 208 \text{ °C}$

Bezugsquelle: Fluka

pa.



### 3.2 Durchführung der Polymerisationen

Polymerisationen erfolgten sowohl in Batch-Reaktoren als auch in Schraubglasampullen. Homopolymerisationen der MM und Versuche in hochviskosem Reaktionsmedium wurden generell in Ampullen durchgeführt.

#### Ampullenversuche

Experimente zur radikalischen Homopolymerisation der MM wurden ohne Spülen der Reaktionslösung mit Stickstoff durchgeführt. Copolymerisationen erfolgten, nachdem die Reaktionslösung mit Stickstoff gespült wurde. Das Reaktionsgemisch wurde sofort auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht.

#### Reaktorversuche

Bei Untersuchungen zur kontrollierten radikalischen Polymerisation wurden alle Reaktionsgemische vor Beginn der Aufheizphase 30 min mit Stickstoff gespült. Beim Einsatz von BPO-TEMPO-Gemischen wurde eine Vorreaktionsphase von 1 h bei 95 °C zur Gewährleistung des vollständigen Zerfalls und Terminierung des BPO gewählt. Beim Einsatz von Makroinitiatoren wurde auf die Vorreaktionsphase verzichtet.

### 3.3 Analytik

#### Gravimetrie

Die Umsatzbestimmung erfolgte gravimetrisch. Hierzu wurden die der Reaktion entnommenen Proben ( $m_{\text{Probe}}$ ) in Methanol gefällt und bis zur Massenkonstanz im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Der Umsatz wurde nach Gleichung 24 errechnet. Für Experimente, die mit Makroinitiatoren durchgeführt wurden, muss die Masse des Makroinitiators bei der Umsatzberechnung berücksichtigt werden (Gl. 25).

$$X = \frac{m_{\text{Ansatz}} \cdot m_{\text{Polymer}}}{m_{\text{Probe}} \cdot m_{\text{Monomere im Ansatz}}} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 24})$$

$$X = \frac{\left( m_{\text{Polymer}} \cdot \frac{m_{\text{Ansatz}}}{m_{\text{Monomere im Ansatz}}} \right) - m_{\text{MI im Ansatz}}}{m_{\text{Monomere im Ansatz}}} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 25})$$

## GPC

Zur Bestimmung der polymercharakteristischen Daten  $M_n$  und  $M_w$  wurden die Proben nach Fällung in Methanol im Vakuumtrockenschrank bis zur Massenkonzanz getrocknet. Die Proben wurden in Tetrahydrofuran gelöst, vernetzte Proben wurden zusätzlich noch filtriert. Zur analytischen Bestimmung der zahlen- und gewichtsmittleren Molmassen wurden die Geräte der Firma WATERS CV mit Styragel-Säulen bei 35 °C und der Firma KNAUER mit einem 4-Säulen-System bei 25 °C eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 2 g/L, das Injektionsvolumen 100 µL. Als Eluent diente Tetrahydrofuran (Fluss 1 ml/min). Die Detektion erfolgte über einen RI- und/oder UV-Detektor. Zur Kalibrierung der Messanlage wurden Polystyrolstandards benutzt.

## Faktor zur Normierung der Molmassenverteilungskurven

Zur Berechnung des nicht reagierten Anteils des Makroinitiators/MM wurden die auf eins normierten Molmassenverteilungskurven mit dem Faktor  $f_v$  des Massenanteils des Polymers in der entnommenen Probe multipliziert. Dieser Faktor errechnet sich nach Gleichung 26.

$$f_v = \frac{m_{\text{Polymer}}}{m_{\text{Probenlösung}}} \quad (\text{Gl. 26})$$

## Elementaranalyse

Die gereinigten Proben wurden auf ihre Zusammensetzung durch Sauerstoff- bzw. Stickstoffanalysen untersucht. Hierzu wurde das Elementaranalysengerät Typ Vario El V2 der Firma ELEMENTAR-ANALYSENSYSTEME GmbH eingesetzt. Die Kalibrierung erfolgte mit Benzoesäure und Acetanilid.

## DSC

Die Polymere wurden mit der DSC auf die Glasübergangstemperatur untersucht. Verwendet wurden die Thermoanalytiksysteme TA800 mit der Messzelle DSC 30, DSC 25 und DSC 820 der Firma METTLER TOLEDO. Die Heizrate betrug standardmäßig 20 K/min. Gelegentlich war es nötig die Heizraten zu verändern, um optimale Messergebnisse zu erzielen. Alle Proben wurden mit zwei Aufheizraten gemessen.

### Rheometer

Rheologische Untersuchungen wurden mit einem Platte-Platte-Rheometer, Typ „Dynamic Analyzer RDA II“ der Firma RHEOMETRICS durchgeführt. Hierzu wurden 140 mg des gereinigten Polymers unter Vakuum mit einem Druck von 10 t in Tablettenform eines Durchmessers von 13 mm gepresst. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurde die zu messende Probe mit dem „Dynamic-Single-Point-Default-Test“ auf die gewünschte Messtemperatur gebracht und anschließend mit einer Abkühlkurve (Dynamic-Temperature-Ramp-Test) untersucht. Aus dem experimentellen Messsignal lassen sich die rheologischen Größen  $G'$ ,  $G''$ ,  $\eta^*$  und  $\tan \delta$  ermitteln.

### MALDI-ToF

Die Polymere wurden auf ihre Endfunktionalität mittels MALDI-ToF untersucht. Hierzu wurden jeweils 20 mg/mL der Matrix und 10 mg/mL der Probensubstanz in THF gelöst. Zur Herstellung der Silbersalzlösung wurden 10 mg/mL verwendet. Aus diesen Lösungen wurde ein Premix ohne Silbersalzzugabe [10 : 1] und mit Silbersalzzugabe [10 : 1 : 1] hergestellt. Untersuchungen wurden sowohl an der Technischen Universität in Eindhoven im „Laboratory of Polymer Chemistry“ mit dem Gerät Voyager DE-STR der Firma APPLIED BIOSYSTEMS (Reflektor Modus) als auch an der Technischen Universität in Clausthal mit dem Gerät der Firma BRUKER Biflex III (linearer Modus) durchgeführt. Hierzu kam ein Stickstofflaser mit 337 nm zum Einsatz. Das Kationenspektrum wurde mit 20 kV Spannung gemessen. Zur Bestimmung der besten Auflösung wurden die Laserintensitäten für jeden Premix neu angepasst.

### TEM-Messungen

Ausgewählte Polymerproben wurden auf Mikrophasenseparation an der Universität in Eindhoven im „Laboratory of Polymer Chemistry“ untersucht. Hierzu wurden die Proben in Toluol gelöst (5 %ige Polymerlösung), abfiltriert und bei Raumtemperatur langsam eingedampft. Nach Temperung der Proben oberhalb der Glasübergangstemperatur über mehrere Tage, wurden Dünnschichtfilme mit dem Mikrotom Ultracut R der Firma Leica angefertigt. Anschließend wurden die Proben in der Dampfphase kontrastiert (2 mL NaOCl, 0,1 g Ruthenium-(III)-chlorid) und mit dem Transmissionselektronenmikroskop JEOL 2000 FX untersucht.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 *N*-Oxyl-kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol mit Cyanzimtsäureethylester

Die radikalische Polymerisation von Styrol mit CZE wurde von uns untersucht.<sup>125</sup> Alle Experimente wurden in Dioxan bei 70 °C durchgeführt. Auf das Lösemittel konnte nicht verzichtet werden, da sich hohe Anteile an CZE nicht vollständig in Styrol lösen ließen. Aus den experimentellen Daten wurden die Copolymerisationsparameter nach der Methode von Kelen-Tüdös berechnet. Für Styrol ergab sich ein Wert von  $r_1 = 0,85 \pm 0,35$  und für CZE ein Wert von  $r_2 = 0$ . Diese Werte stimmen im Bereich der Fehlergrenzen gut mit denen der Literatur überein. (vgl. Tab. 1, S. 4)<sup>2,6</sup>

Die TEMPO-kontrollierte radikalische Polymerisation wurde in dieser Arbeit erstmals auf das Copolymerisationssystem CZE mit Styrol angewandt. Für die kontrollierte radikalische Polymerisation wurden übliche Versuchsparameter gewählt. Die Copolymerisationen erfolgten bei 125 °C in Dioxan und bei 135 °C in Xylol. Aus den experimentellen Daten wurden die Copolymerisationsparameter bestimmt und mit denen der radikalischen Polymerisation verglichen. Die Glasübergangstemperaturen der Polymere wurden durch die DSC bestimmt und mit den von KOHN et al.<sup>6</sup> ermittelten Werten verglichen.

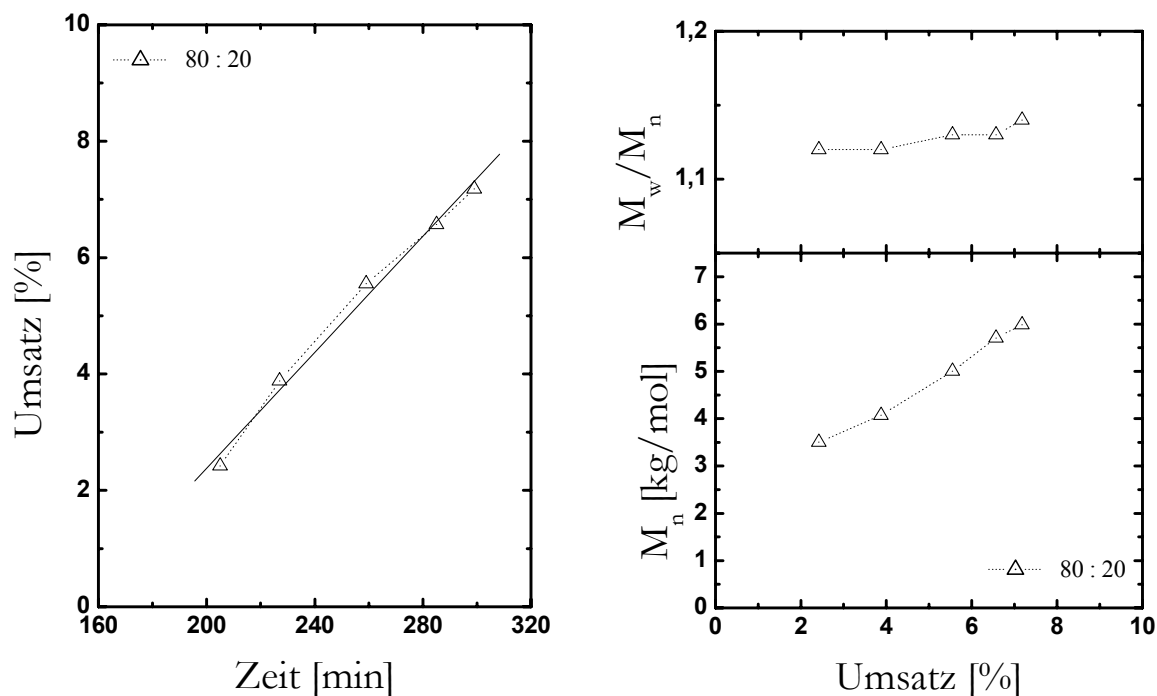
#### 4.1.1 Lösungspolymerisation in Dioxan

##### Kontrollierte radikalische Polymerisation durch BPO und TEMPO

Das Lösemittel : Monomer-Molverhältnis betrug bei den durchgeführten Versuchen 1 : 1. Es wurden insgesamt 0,2 mol Monomer in 0,2 mol Lösemittel zur Reaktion gebracht. Das Verhältnis Initiator : Terminator (BPO : TEMPO) betrug 1 : 1,3. Zur Vorreaktionsphase, die zur vollständigen Terminierung des Initiators dient, wurden 95 °C und 60 min gewählt. Anschließend wurde die Reaktionslösung schnellstmöglich auf 125 °C erhitzt.

Aus dem Umsatz-Zeit-Diagramm wird ersichtlich, dass das Reaktionssystem zu Beginn der Reaktion stark inhibiert ist. Erste Polymerproben konnten erst nach 3,5 Stunden (inklusive Vorreaktions- und Aufheizzeit) in Methanol gefällt und aufgearbeitet werden. Die Umsätze steigen linear mit der Zeit an (Abb. 23 und 24). Die hohe Induktionszeit von ca. 150 min kann durch Abbruchreaktionen verursacht

werden. Diese erniedrigen die Konzentration an freien Radikalen, und es kommt zu einem Überschuss an freien *N*-Oxylen (vgl. „persistent radical effect“ Abschnitt 2.4.3).



*Abb. 23 und 24: N-Oxyl-kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol mit CZE (80 mol% Styrol und 20 mol% CZE) durch BPO und TEMPO im Verhältnis 1:1,3 (Versuch Ba 324).*

Die Molmassen steigen linear mit dem Umsatz an und die Polydispersitäten liegen deutlich unter 1,2. Dies lässt auf einen kontrollierten Verlauf der Polymerisation schließen. Des Weiteren ist festzustellen, dass die bei 125 °C übliche Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der thermischen Styrolpolymerisation in Masse von  $\approx 11$  %/h stark unterschritten wird. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Lösungspolymerisation in Dioxan bei  $T = 125$  °C beträgt nur 3 %/h. Dies ist auf die niedrigere Styrolkonzentration im Reaktionssystem zurückzuführen.

Zur Eliminierung der hohen Induktionszeiten wurden in weiteren Versuchen Makroinitiatoren eingesetzt.

### Kontrollierte radikalische Polymerisation unter Verwendung von Makroinitiatoren bei 125 °C

Die zur Polymerisation eingesetzten PS-Makroinitiatoren ( $M_n = 8.600 \text{ g/mol}$ ) wiesen eine Polydispersität von  $Pd = 1,14$  auf. Die Reaktionstemperatur betrug 125 °C, die Umsätze wurden gravimetrisch ermittelt. Die experimentell ermittelten Daten sind in den Abbildungen 25 und 26 dargestellt.

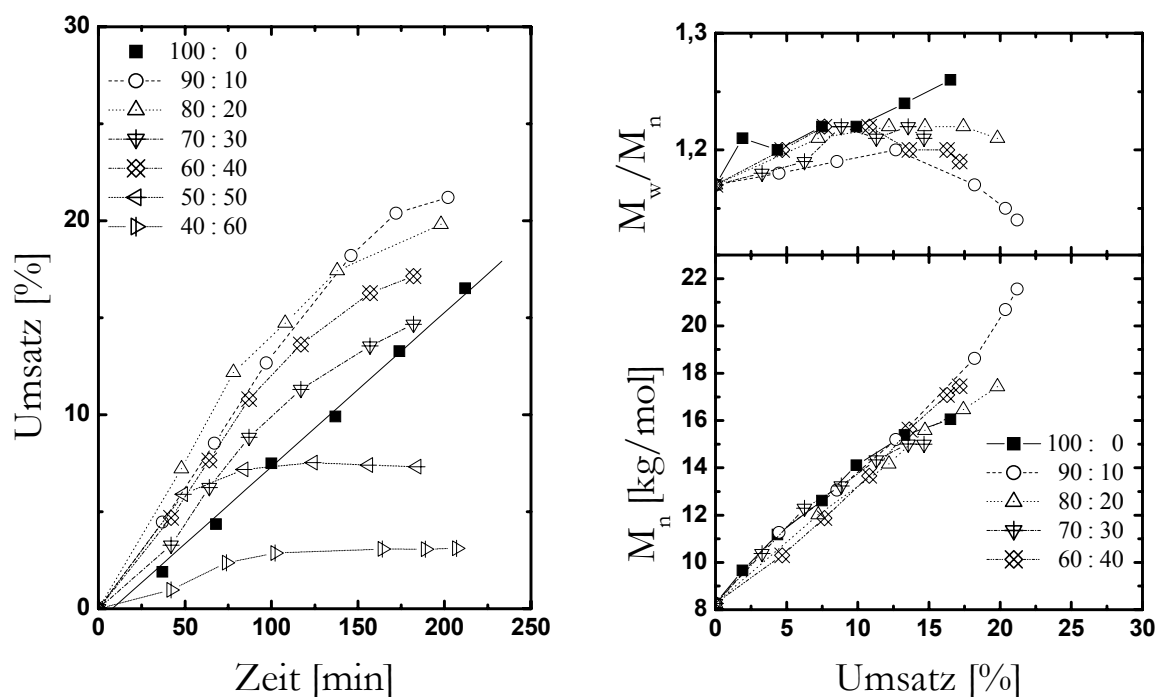


Abb. 25 und 26: Kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol mit CZE (Styrol : CZE) in Dioxan mittels Makroinitiatoren bei 125 °C (Versuche Ba 327 - 333).

Bei Molmassenverhältnissen von 100 mol% bis 60 mol% Styrol ist zu Reaktionsbeginn ein linearer Zusammenhang in den Umsatz-Zeit-Kurven erkennbar. Dieser spiegelt sich ebenfalls bei dem Molmassenzuwachs ( $M_n$  gegen Umsatz) wider. Die Polydispersitäten liegen um einen Wert von 1,2, wobei teilweise fallende Tendenzen in der Polydispersität erkennbar sind. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit beträgt für das Konzentrationsverhältnis Styrol : CZE (80 : 20) 9 %/h. Damit ist sie deutlich höher als im vorherigen Versuch ( $R_p = 3 \text{ %/h}$ ), bei dem identische Dioxankonzentrationen eingesetzt wurden. Im Vergleich zur Styrolmakroinitiatorpolymerisation in Masse wird die Reaktionsgeschwindigkeit um ca. 5 %/h erniedrigt, was auf die geringere Monomerkonzentration in der Lösungsmittelpolymerisation und in der Comonomermischung zurückgeführt werden kann.

Auffallend ist, dass im Bereich von 40 mol% bis 70 mol% Styrol eine starke Abnahme der Umsatzes erkennbar wird. Besonders deutlich kommt dies bei Molverhältnissen von 40 mol% und 50 mol% Styrol im Ansatz zur Geltung. Hier kommt die Reaktion kurz nach Beginn (5 % und 7 % Umsatz) zum Erliegen.

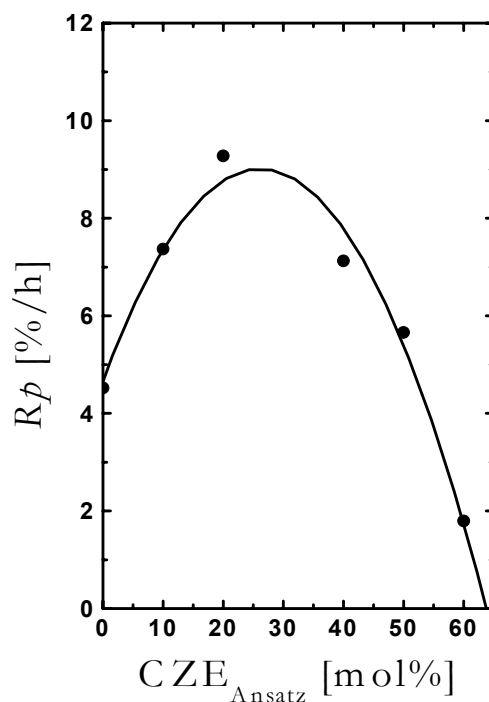
Ein Grund hierfür kann die mit zunehmender Reaktionszeit fehlende thermische Initiierung durch Verbrauch des Styrols sein. Diese kann durch Zugabe von DCP ausgeglichen werden.

Da CZE bei radikalischen Polymerisationsversuchen kein Homopolymer bildet (es konnte kein Homopolymerisationsprodukt in Versuchen nachgewiesen werden  $\Rightarrow r_{CZE} = 0$ ), wäre die vollständige Umsetzung des Styrols ein weiterer Grund, der zum Reaktionsstillstand führen könnte. Berechnungen an Hand elementaranalytischer Ergebnisse zeigten aber, dass der Umsatz von Styrol zwischen 15 % und 20 % liegt, wenn es zum Stillstand der Reaktion kommt.

Vergleicht man die Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Molverhältnisse von Styrol : CZE im Ansatz, so ist festzustellen, dass ein Maximum der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von 9 %/h bei ca. 25 mol% CZE im Ansatz gefunden wird (Abb. 27). Dies stimmt mit den experimentellen Daten der radikalischen Polymerisation von Styrol mit CZE überein, bei denen die Polymerisationsgeschwindigkeit ein Maximum bei ca. 30 mol% CZE aufweist.<sup>6</sup>

Styrol ist bei der Copolymerisation dieses Systems ein Elektronendonator und CZE ein Elektronenakzeptor, woraus ein Maximum der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung resultiert. Die Bestimmung der  $Q$ - und  $e$ -Werte für CZE erfolgte durch KOHN et al.<sup>2,3</sup> Für den Resonanzterm  $Q$  wurde ein Wert von 0,14 und für den Polaritätsterm  $e$  ein Wert von 2,44 bestimmt.





*Abb. 27: Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten  $R_p$  zur kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol mit CZE in Dioxan durch Makroinitiatoren bei 125 °C in Abhängigkeit des Molmassenanteils von CZE im Ansatz (Ba 327 - 333).*

#### 4.1.2 Lösungspolymerisation in Xylol

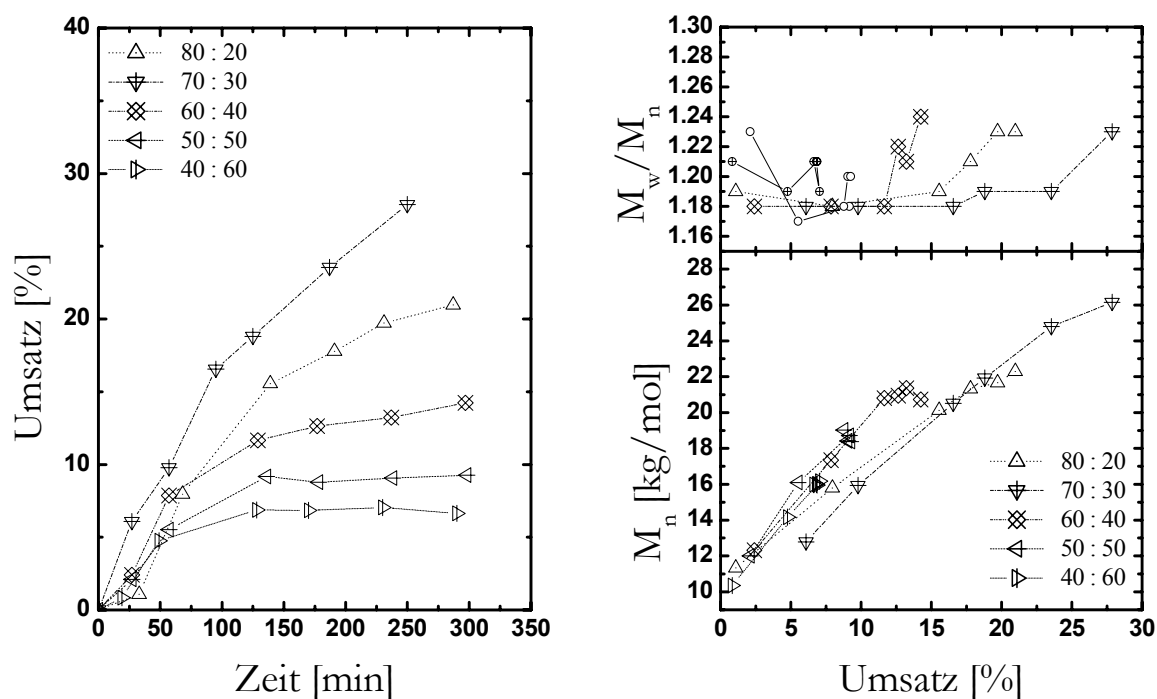
##### Temperaturerhöhung auf 135 °C

Die Umsatz-Zeit-, Polydispersität-Umsatz- und Molmassen-Umsatz-Kurven dieser Versuche sind in den Abbildungen 28 und 29 dargestellt. Die Auftragung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Molverhältnisses CZE : Styrol im Ansatz ist in Abbildung 30 dargestellt.

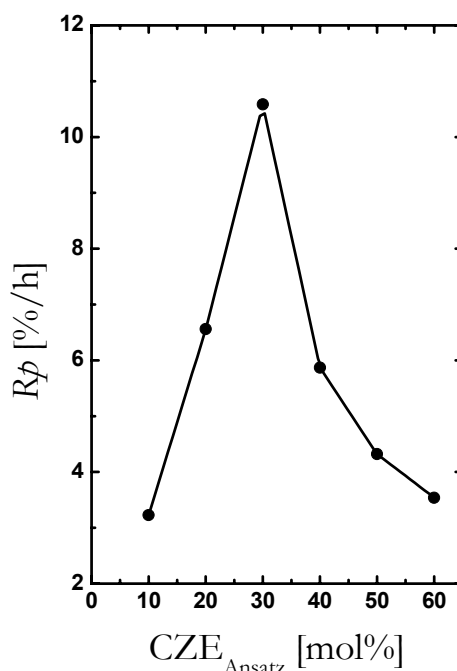
Aus den Daten der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol mit CZE ohne Zugabe von DCP bei 135 °C wird folgendes ersichtlich:

- die Molmassen stehen in linearem Zusammenhang mit dem Umsatz
- die Polydispersitäten der Produkte liegen unter einem Wert von 1,3, woraus gefolgert werden kann, dass die Kontrolle der Reaktion bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 135 °C erhalten werden konnte
- die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt erwartungsgemäß mit der Erhöhung der Temperatur an (vgl. Abb. 30)

- das Maximum der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit liegt analog der Versuche bei 125 °C in Dioxan bei 30 mol% CZE und stimmt mit den aus der Literatur<sup>6</sup> bekannten Werten überein
- die Umsatz-Zeit-Kurven knicken nach einer Reaktionszeit von 125 min teilweise leicht, bei hohen Anteilen von CZE im Ansatz deutlich ab und die Reaktion kommt zum Erliegen
- bei den Versuchen mit hohen Molanteilen von CZE im Ansatz weisen elementaranalytische Untersuchungen auf einen nicht vollständigen Verbrauch des Styrols hin



*Abb. 28 und 29: Kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol mit CZE ohne Zugabe von DCP in Xylol bei 135 °C (Versuche Ba 257, 108, 109, 111 - 113).*

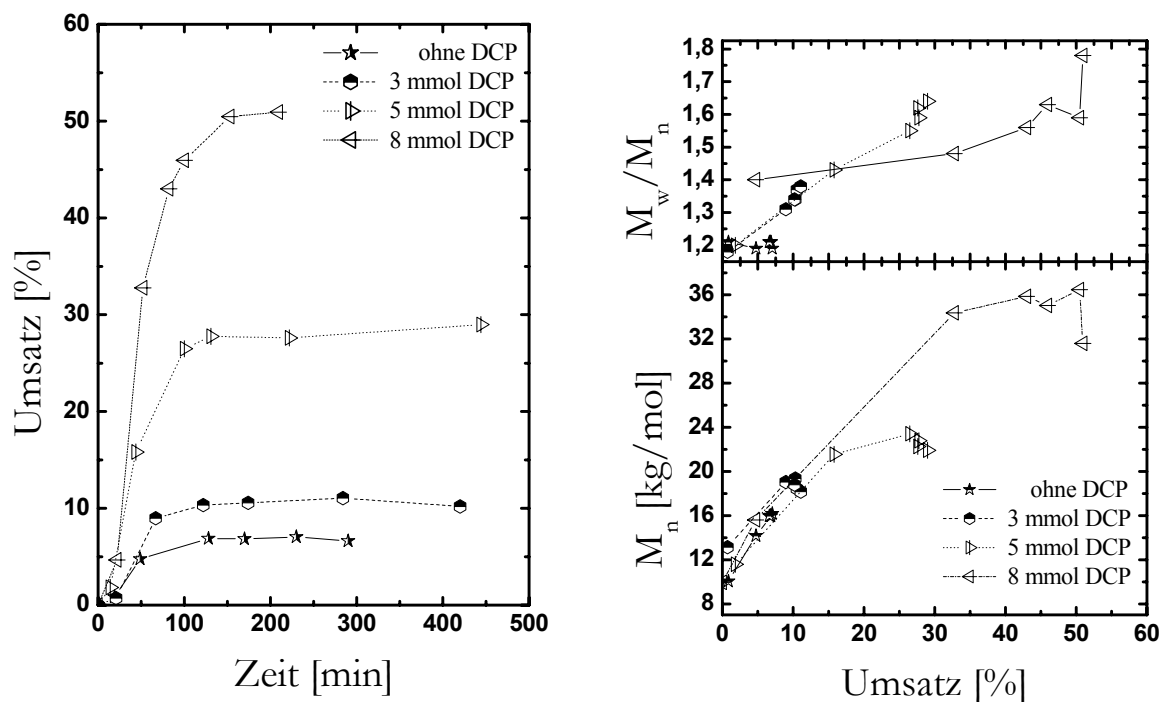


*Abb. 30: Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten  $R_p$  zur kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol mit CZE in Xylol durch Makroinitiatoren bei 135 °C ohne Zugabe von DCP in Abhängigkeit des Molanteils von CZE im Ansatz (Versuche Ba 257, 108, 109, 111 - 113).*

Da beim Reaktionsstillstand das Styrol noch nicht vollständig verbraucht wurde, wird in nachfolgenden Experimenten versucht, die fehlende thermische Initiierung des Styrols durch Zugabe von DCP auszugleichen.

#### **Ausgleich der fehlenden thermischen Initiierung durch Zugabe von DCP**

Da es ab einem Molverhältnis von weniger als 60 mol% Styrol anscheinend kaum zur thermischen Initiierung kommt, wurden zunächst Versuche unter Zugabe unterschiedlicher Konzentrationen an DCP bei einem Molverhältnis von 40 mol% Styrol und 60 mol% CZE durchgeführt. Die Konzentrationen an DCP betrugen 3 mmol/L, 5 mmol/L und 8 mmol/L. Zum Vergleich dieser Versuche werden die Versuchsdaten der Polymerisation ohne Zugabe von DCP bei 135 °C herangezogen (Abb. 31 und 32).



*Abb. 31 und 32: Kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol mit CZE in Xylol bei 135 °C unter Zugabe unterschiedlicher Konzentrationen von DCP (Versuche Ba 251 (3 mmol/L DCP), 253 (8 mmol/L DCP) und 254 (5 mmol/L DCP)).*

Die Experimente verdeutlichen, dass sich der Umsatz mit steigender DCP-Konzentration enorm steigern lässt. Schon bei der Zugabe von 3 mmol/L DCP stiegen die Grenzumsätze von ca. 6 % auf 10 % an. Bei 8 mmol/L DCP stieg der Grenzumsatz sogar auf ca. 50 %. Berechnet man für diesen Versuch den Verbrauch des Styrols, so wird festgestellt, dass 98 % verbraucht wurden. Die Polydispersitäten stiegen im Reaktionsverlauf kontinuierlich an, lagen aber bis zu einem Umsatz von 35 % noch unter 1,5 und erreichen dann ein Maximum von 1,8. Hieraus folgt, dass durch Zugabe von 8 mmol/l DCP die Reaktion nicht mehr kontrolliert verläuft. Aus der Berechnung der Copolymerzusammensetzung folgt, dass bei sehr hohen Umsätzen im Mittel nur 25 % des CZE in das Polymer eingebaut wurde. Da die Reaktion nicht mehr kontrolliert verläuft, ist es wahrscheinlich, dass sich neben dem Blockcopolymer auch Polystyrolhomopolymer gebildet hat. Die Zugabe von 3 mmol/L DCP hingegen hatte nur geringfügige Auswirkungen auf die Reaktionskontrolle. Die Polydispersitäten lagen unter 1,4.

Das Optimum für weitere Versuche scheint bei der Zugabe von 5 mmol/L DCP gegeben zu sein. Unter diesen Versuchsparametern konnten die Umsätze ebenfalls deutlich gesteigert werden (von 6 % auf ca. 25 %) und der Einbau des CZE lag bei

knapp unter 50 mol% - also nahezu am theoretisch möglichen Wert. Die Polydispersitäten stiegen ab 25 % Umsatz leicht über den Wert von  $\approx 1,5$ .

Diese Experimente zeigen deutlich, dass durch Zugabe von 8 mmol/L DCP die kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol mit CZE nicht optimiert werden kann. Stattdessen wird die Polymerisation zugunsten des Styrols beschleunigt. Für weiterführende Experimente werden bei CZE-Gehalten ab 50 mol% 5 mmol/L DCP zugegeben.

Die Erhöhung der Temperatur von 125 °C auf 135 °C hatte zur Folge, dass die kontrollierte radikalische Polymerisation nur noch in einem kleinen Reaktionsfenster für das Styrol : CZE-Verhältnis möglich ist. Da der Grund für den Reaktionsstillstand weder im Verbrauch des Styrols noch in der fehlenden thermischen Initiierung zu finden ist, müssen zur Klärung dieses Phänomens prinzipiell zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen werden:

1. Die Bindung zwischen dem CZE und dem terminierenden TEMPO ist so stark, dass das Gleichgewicht der Reaktion auf der Seite des Adduktes liegt.
2. In diesem System kommen verstärkt Abbruchreaktionen unter Deaktivierung von TEMPO zum Tragen, wie sie z. B. auch von den Methacrylaten in der Literatur bekannt sind.

Für den ersten Fall würde gelten, dass eine starke Bindung des TEMPO-Moleküls zur Polymerkette eine Kontrolle der Polymerisation auch bei niedrigen Umsätzen nicht ermöglichen sollte. Alle durchgeführten Experimente zeigen allerdings bei niedrigen Umsätzen eine Kontrolle der radikalischen Polymerisation von Styrol mit CZE. Dies widerspricht der Annahme einer starken Bindung des TEMPOs zur wachsenden Polymerkette.

Im zweiten Fall würde es durch die Temperaturerhöhung zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und zu einer Verstärkung der Abbruchreaktionen kommen, woraus eine Erhöhung der Polydispersität der Produkte folgt.

Die durchgeführten Experimente haben gezeigt, dass sowohl die Geschwindigkeit der Reaktion, als auch die Polydispersität der Produkte ansteigt. Ebenso konnte beobachtet werden, dass eine Reaktionskontrolle bei niedrigen Umsätzen gegeben ist. Die Reaktionskontrolle der Copolymerisation und die ansteigende Polydispersität der Produkte in Abhängigkeit des Umsatzes deuten darauf hin, dass das Reaktionssystem

zunehmend von Abbruchreaktionen dominiert wird. Diese Effekte werden umso größer, je höher der Anteil des CZE im Reaktionsansatz ist.

Zur Untersuchung der Terminierung wurden die Produkte der Blockcopolymersationen (Ba 112.6 und 113.6), bei denen es keine Umsatzsteigerung mehr gegeben hat, als Makroinitiatoren für eine Styrolmassepolymerisation bei 125 °C eingesetzt. Kommt es hierbei zu keiner kontrollierten radikalischen Polymerisation, so liegen in diesem Fall Kombinations-, Eliminations- oder Disproportionierungsreaktionen vor, die für den Abbruch der Polymerisation verantwortlich sind.

#### ***4.1.3 Untersuchungen zum Abbruchverhalten der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol mit CZE***

Kettenverlängerungsversuche der Produkte aus den Versuchen Ba 112 und 113 durch Styrolmassepolymerisation wurden bei 125 °C durchgeführt. Zur Charakterisierung des Polymerisationsverlaufs wurden die normierten Molmassenverteilungskurven der Versuchsreihe Ba 335 und 336 herangezogen (Abb. 33 und 34).

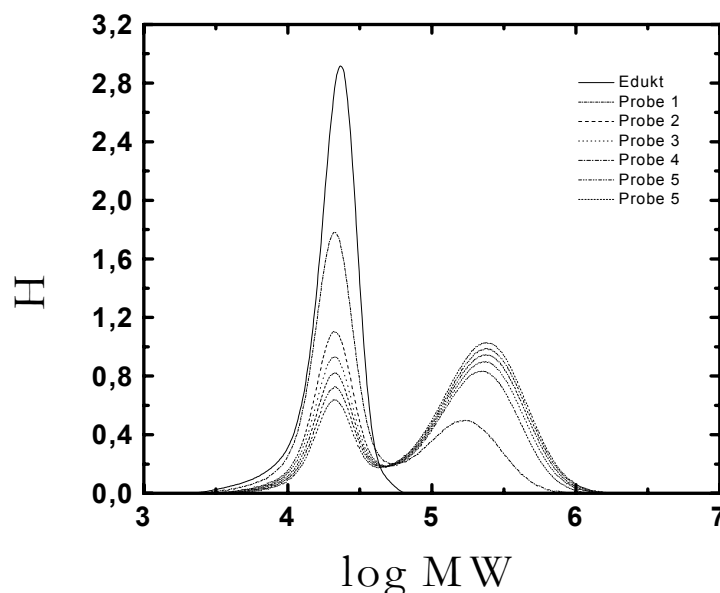
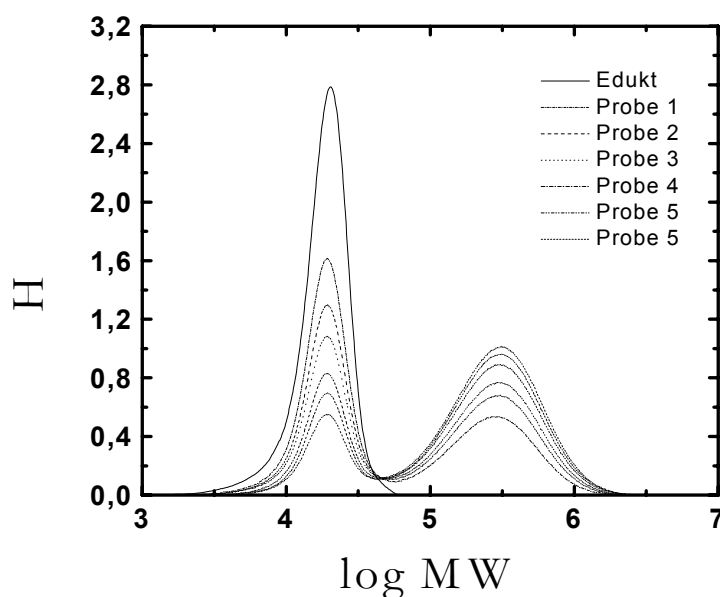


Abb. 33: Molmassenverteilungskurven des Verlängerungsversuchs Ba 335.

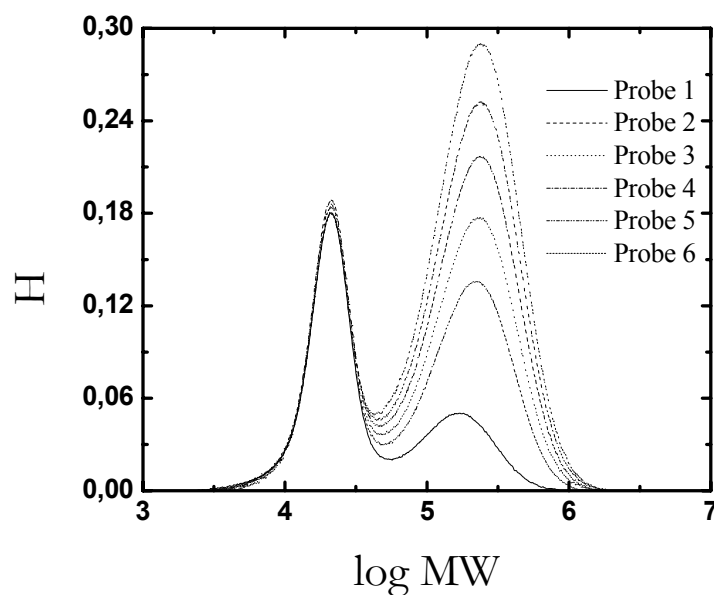


*Abb. 34: Molmassenverteilungskurven des Verlängerungsversuchs Ba 336.*

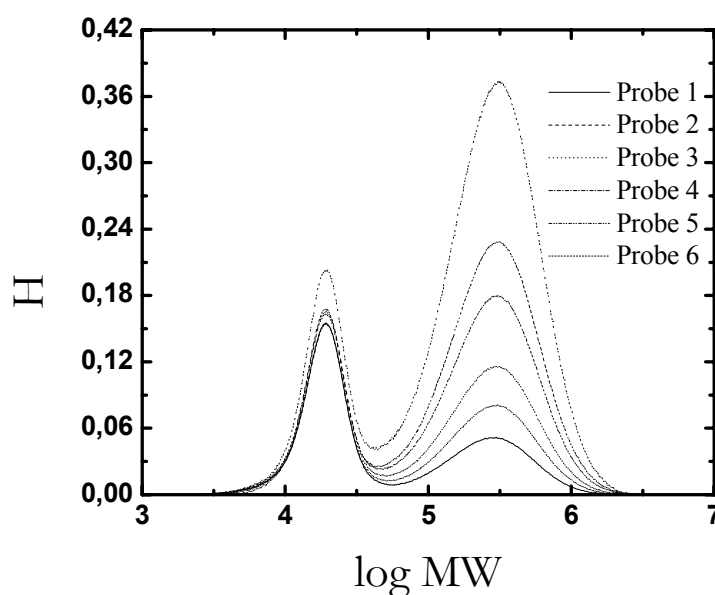
Die Polydispersitäten der Produkte lagen bei diesen Versuchen zwischen einem Wert von 2,9 und 5,9. Betrachtet man die Molmassenverteilungskurven, ist eine deutliche bimodale Verteilung des Produktes zu erkennen. Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass der eingesetzte „Makroinitiator“ nicht oder nur ungenügend terminiert ist und somit nicht zur Reaktionskontrolle beitragen kann.

Besonderheiten treten bei der Versuchsreihe Ba 335 (Abb. 33) auf. Dort ist eine leichte Verschiebung des Peakmaximums in den Molmassenverteilungskurven zu höheren Molmassen von der Probe 1 zur Probe 6 erkennbar. Dies ist möglicherweise auf geringfügige TEMPO-Konzentrationen im Reaktionssystem zurückzuführen, wodurch das System einer leichten Reaktionskontrolle unterliegen würde. Geringe Konzentrationen an TEMPO können daher rühren, dass die eingesetzten „Makroinitiatoren“ zum Teil noch terminiert waren und während der Polymerisation TEMPO freisetzen.

Um eine Aussage über den Anteil des nicht funktionalisierten „Makroinitiators“ treffen zu können, müssen die auf eins normierten Molmassenverteilungskurven auf die Masse des Gesamtpolymers (Polymer und Makroinitiator) in der dem Reaktor entnommenen Probe bezogen werden. Die mit dem resultierenden Massenfaktor multiplizierten Molmassenverteilungskurven sind in den Abbildungen 35 und 36 dargestellt.



*Abb. 35: Auf Basis des Verlängerungsversuchs Ba 335 berechnete Molmassenverteilungskurven, bezogen auf die Masse des Polymers in der Probe.*



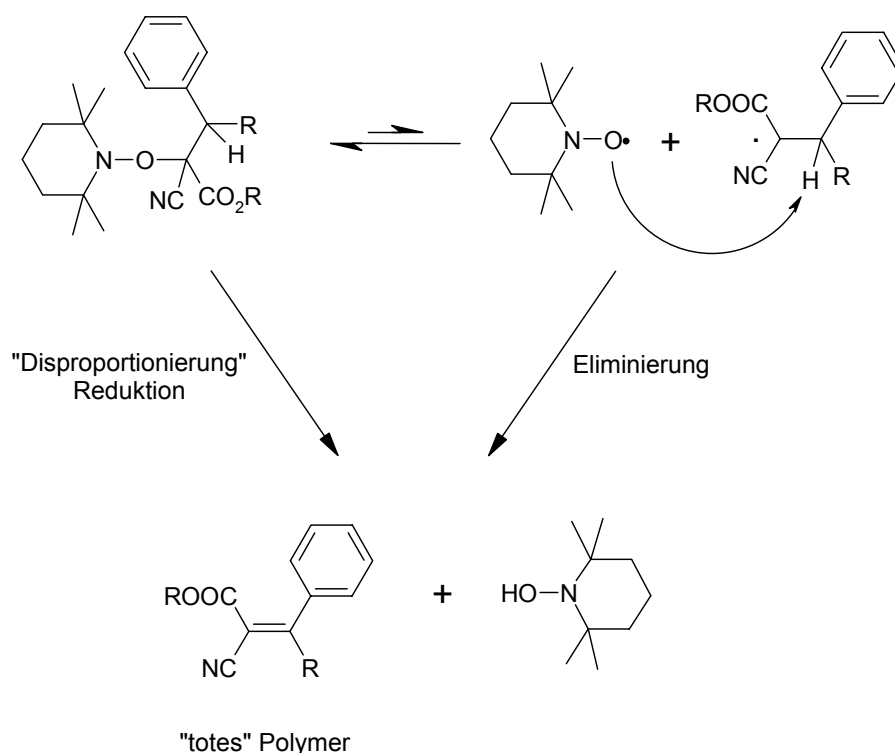
*Abb. 36: Auf Basis des Verlängerungsversuchs Ba 336 berechnete Molmassenverteilungskurven, bezogen auf die Masse des Polymers in der Probe.*

Aus diesen Diagrammen wird ersichtlich, dass der erste Peak der bimodalen Verteilung sich im Verlauf der Reaktion nicht zu höheren Molmassen verschiebt und die Fläche des Eduktpeaks nahezu unverändert bleibt. In Abbildung 36 ist erkennbar, dass die Peakintensität des niedermolekularen Peaks der Probe 6 höher liegt als bei den vorhergehenden Proben. Dies ist theoretisch nicht möglich, da die Masse des



Eduktes (und somit die Peakfläche) während der Polymerisation konstant bleiben bzw. kleiner werden muss. Gründe hierfür können in einer fehlerhaften Umsatzbestimmung der Probe 6 liegen. Auf Grund der Tatsache, dass der Eduktpeak nahezu keine Veränderung der Peakfläche - weder im Versuch Ba 335 noch im Versuch Ba 336 - zeigt, kann folgerichtig davon ausgegangen werden, dass es sich bei den eingesetzten „Makroinitiatoren“ um nicht polymerisierbare Produkte handelt.

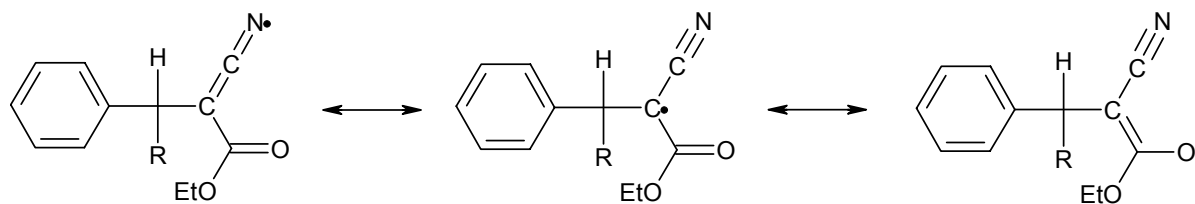
Das TEMPO-Radikal kann das radikalische CZE-Monomer theoretisch in zwei unterschiedlichen Positionen terminieren. Folglich müssen zwei Strukturübergänge, die zum Abbruch führen könnten, diskutiert werden. Im ersten Fall terminiert das TEMPO ein zur Cyangruppe  $\alpha$ -ständiges C-Radikal (Abb. 37), im zweiten Fall ein  $\beta$ -ständiges C-Radikal (Abb. 39). Der Abbruch der Polymerisation kann im ersten Fall ähnlich der Abbruchreaktion der Methacrylate erfolgen, da hierfür das benötigte H-Atom in  $\beta$ -Stellung vorhanden ist. Ein entsprechendes Reaktionsschema ist nachfolgend vorgestellt (Abb. 37).



**Abb. 37:** Reaktionsschema zum Abbruch der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol mit CZE.

Ob es sich in diesem Fall um eine Eliminierungs- oder eine „Disproportionierungsreaktion“ (Redoxreaktion) handelt, wie sie von BURGUIÈRE et al.<sup>130</sup> bei den Methacrylaten nachgewiesen wurde, ist nicht geklärt. Da das CZE-Radikal über drei

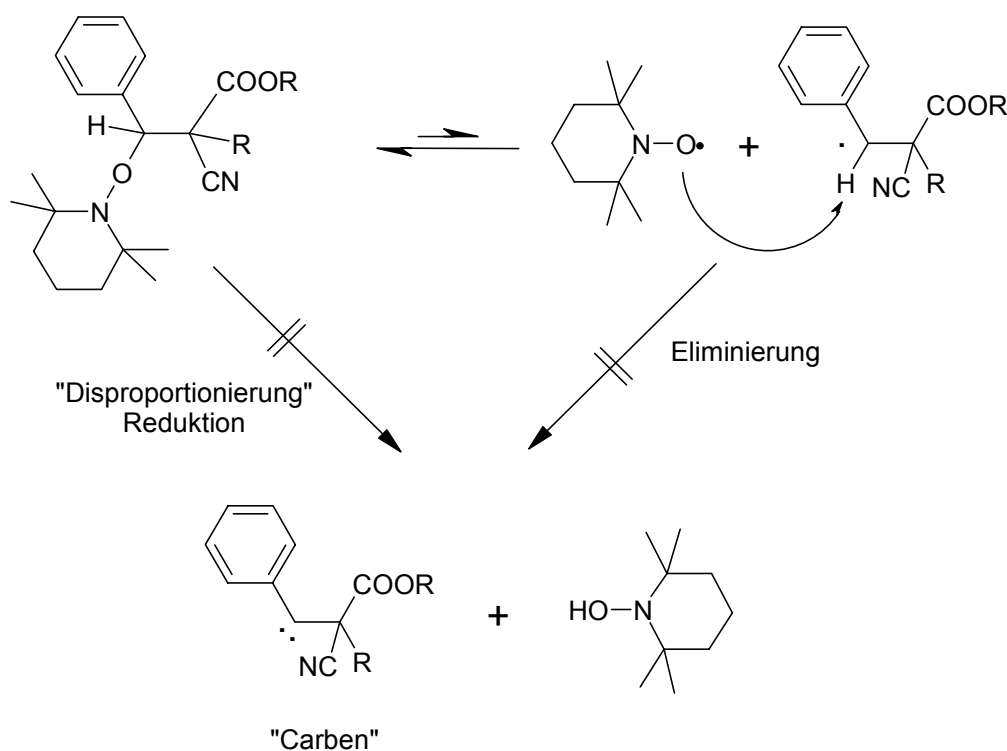
Mesomeriestrukturen stark resonanzstabilisiert ist (Abb. 38), wäre es möglich, dass der Abbruch über einen Eliminierungsmechanismus des freien Radikals stattfindet.



*Abb. 38: Mesomeriestrukturen für die resonanzstabilisierten Radikale nach [5].*

Die bei dieser Reaktion entstehende Doppelbindung wird von den vier Substituenten gut abgeschirmt, so dass es zu keiner weiteren Polymerisation kommt. Es entsteht ein nicht polymerisierbares Produkt.

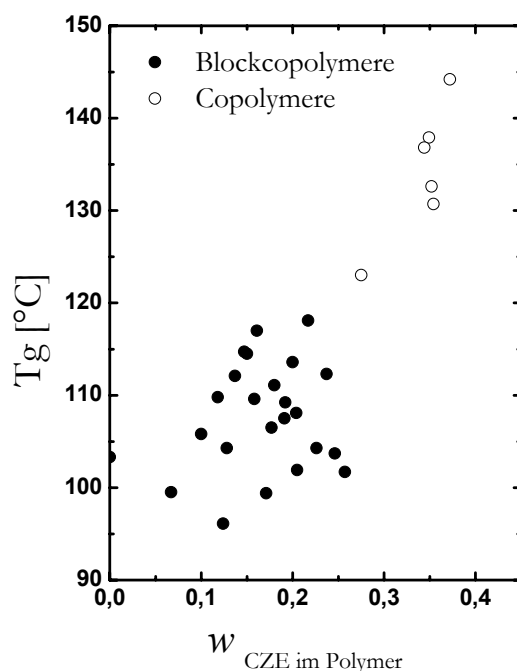
Im zweiten Fall kann eine Abbruchreaktion über das  $\alpha$ -H-Atom unter Entstehung eines Carbens erfolgen (Abb. 39).



*Abb. 39: Reaktionsschema zum Abbruch der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol mit CZE.*

#### 4.1.4 Einfluss des Cyanzimtsäureethylesters auf die Glasübergangstemperatur der Blockcopolymere

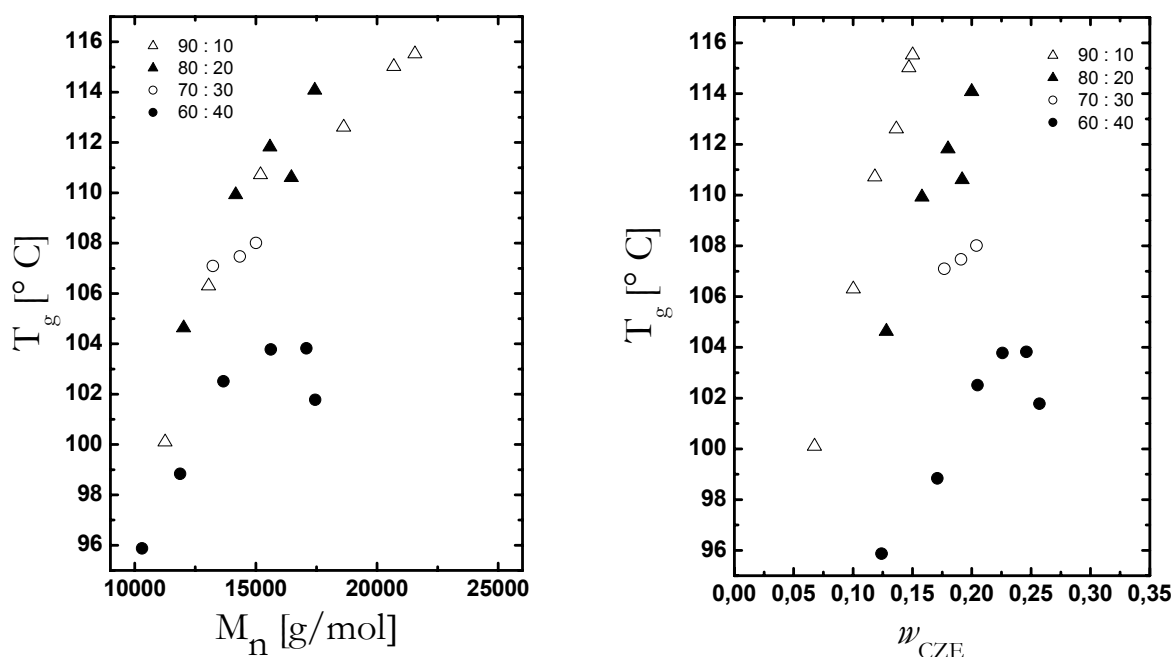
Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Copolymerzusammensetzung ist in Abbildung 40 dargestellt.



*Abb. 40: Darstellung der Glasübergangstemperaturen der 2. Aufheizkurve mit 20 K/min, in Abhängigkeit des Massenanteils von CZE im gesamten Polymer (Ba 324, 328 - 331).*

Tendenziell kann eine Erhöhung der Glastemperatur durch das Einpolymerisieren des CZE festgestellt werden. Die resultierende Glasübergangstemperatur ist bei diesen Produkten geringer als bei den von KOHN et al.<sup>6</sup> ermittelten Werten. Sie fanden bei der Copolymerzusammensetzung von 40 ma% eine Glasübergangstemperatur von ca. 200 °C. Auffällig ist weiterhin, dass die Glasübergangstemperaturen bei CZE-Gehalten unter bis 25 ma% eine weite Streuung aufweisen. Dies betrifft die Blockcopolymere mit mehr als 20 mol% CZE im Ansatz. Da Polymere mit höherem Polymerisationsgrad erhöhte Glasübergangstemperaturen gegenüber niedermolekularen Polymeren aufweisen, kann die Streuung mit der unterschiedlichen Blocklänge der Polymere zu erklären sein. Betrachtet man die Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit von den molaren Massen des Polymers (Abb. 41), so ist deutlich zu erkennen, dass innerhalb einer Versuchsreihe die Glasübergangstemperaturen ansteigen. Da es sich bei den Polymerisationen um Styrolblockpolymerisationen

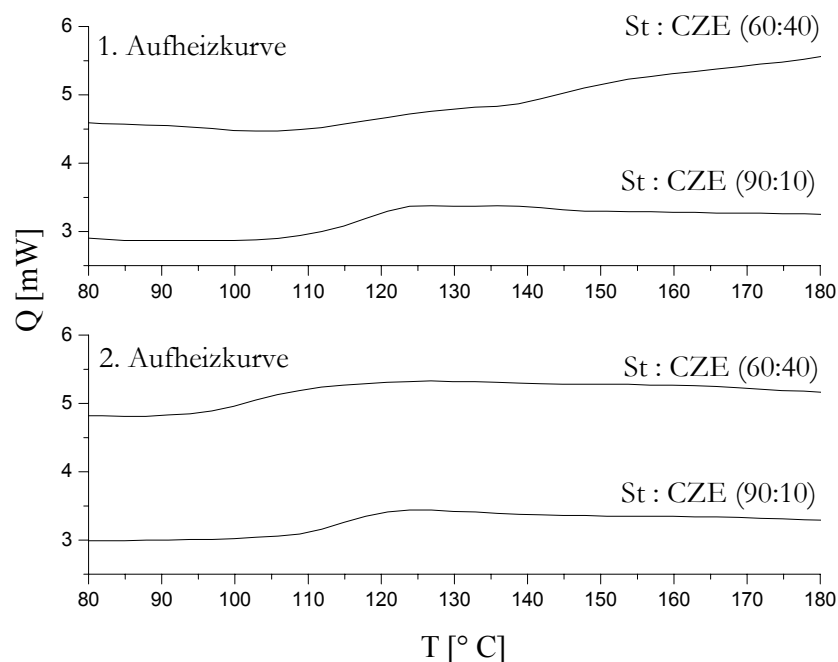
handelt, erhöht sich innerhalb einer Versuchsreihe kontinuierlich der Anteil des CZE-Gehaltes im Gesamtpolymer. Erkennbar wird dieser Sachverhalt, wenn die Massenanteile des CZE in den Polymeren in Korrelation zu den Glasübergangstemperaturen gebracht werden.



*Abb. 41 und 42: Darstellung der Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit von den molaren Massen der Polymere und des CZE-Gehaltes im gesamten Polymer (Versuche Ba 328 - 331).*

Besonders auffällig in Abbildung 42 sind die niedrigen Glasübergangstemperaturen bei relativ hohen CZE-Anteilen im Polymer (0,2 ma% - 0,5 ma%). Diese Daten können der Versuchsreihe Ba 331 zugeordnet werden, bei der verstärkt Abbruchreaktionen stattgefunden haben. Blockcopolymere mit hohen Copolymerblocklängen ( $>10.000 \text{ g/mol}$ ) und niedrigeren CZE-Gehalten weisen eine höhere Glasübergangstemperatur als Blockcopolymere mit niedrigeren Copolymerblocklängen ( $<5.000 \text{ g/mol}$ ) und hohen CZE-Gehalten auf. Dies kann bei niedrigen Copolymerblocklängen an dem im Verhältnis zum Copolymerblock großen PSt-Block liegen, der auf Grund einer größeren Domänenausbildung ausgeprägter ist und somit dominierend für die Glasübergangstemperatur im Polymer ist. Bestätigt wird dies dadurch, dass die Streuung der Messdaten bei den untersuchten Blockcopolymeren wesentlich stärker ist, als dies bei den statistischen Copolymeren der Fall ist. Offensichtlich verhalten sich die Blockcopolymere anders als die statistischen Copolymere.

Besonderheiten bei der differenzialkalorimetrischen Bestimmung konnten an den Versuchsreihen Ba 328 bis 331 (Blockcopolymere ab einem CZE-Gehalt von 20 mol% im Ansatz) festgestellt werden. Die ersten Aufheizkurven unterscheiden sich deutlich von denen der zweiten Aufheizkurve sowohl in der Anzahl der Glasübergangstemperaturen als auch in deren effektiven Werten (Abb. 43).



*Abb. 43: Vergleich der 1. und 2. Aufheizkurve mit 20 K/min zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen bei hohen und niedrigen CZE-Gehalten (St : CZE (90 : 10) (Versuch Ba 328) und (60 : 40) (Versuch Ba 331)).*

Möglich wäre, dass das System geordneten Strukturen unterworfen war, die durch das Aufheizen zerstört wurden. Dadurch würde es zu einer Mischphasenbildung kommen, die niedrigere Glasübergangstemperaturen aufweisen würden. Die Glasübergangstemperaturen der 1. Aufheizkurve sind tabellarisch in Tabelle 4 dargestellt.

Es darf zudem nicht vernachlässigt werden, dass Messungenauigkeiten der Elementaranalyse und der GPC zu verfälschten Zuordnungen der Polymerzusammensetzungen zu den Glasübergangspunkten führen können. Dieser Fehler sollte aber relativ gering sein und kann daher nicht die hohen Abweichungen der hier experimentell bestimmten Glasübergangstemperaturen von den Literaturwerten erklären. Eine Berechnung der Glasübergangstemperaturen nach der Fox-Gleichung ist für dieses System nicht möglich, da CZE sowohl in der radikalischen als auch in der kontrollierten radikalischen Polymerisation kein Homopolymer bildet.

*Tab. 4: Glasübergangstemperaturen der unterschiedlichen Aufheizkurven (Aufh.) mit 20 K/min (Versuche Ba 329 - 331).*

Vers.-Nr.	w <i>CZE Polymer</i>	$T_g$ 1. Aufh. [° C]			$T_g$ 2. Aufh. [° C]
329.1	0,128	106			105
329.2	0,158	115	131		110
329.3	0,180	118	135	170	112
329.4	0,192	119	136		111
329.5	0,200		136		114
330.3	0,177	112	133	177	107
330.4	0,191	118	132	172	108
330.5	0,204	118	137	178	108
331.1	0,124	106	118	171	96
331.2	0,171	120	135	169	99
331.3	0,205	113	134	176	103
331.4	0,226	114	138	170	104
331.5	0,246	120	146	179	104
331.6	0,257	116	145	178	102

#### 4.1.5 Berechnung der Copolymerisationsparameter

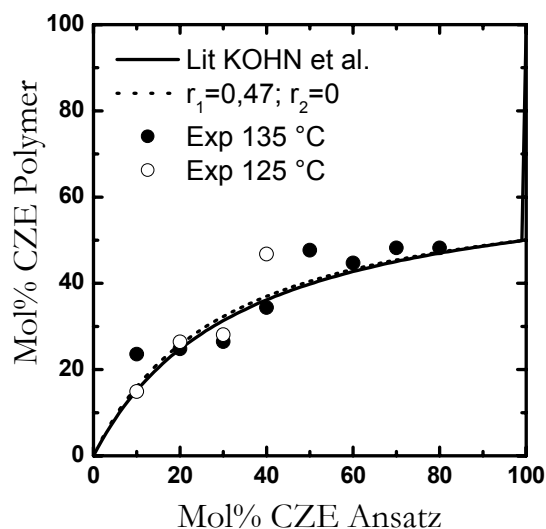
Zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter wurden die Monomerzusammensetzungen über den Stickstoffgehalt bei möglichst niedrigen Umsätzen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

*Tab. 5: Polymerzusammensetzung, berechnet an Hand des durch die Elementaranalyse bestimmten Stickstoffgehaltes (Versuche bei 125 °C (Ba 328 - 331) und bei 135 °C (108 - 111, 113, 254 - 256)).*

mol% CZE im Ansatz	mol% CZE im Polymer Versuche bei 125 °C	mol% CZE im Polymer Versuche bei 135 °C
10	14,9	23,6
20	26,4	24,8
30	28,1	26,5
40	46,8	34,4
50	-	47,7
60	-	44,7
70	-	48,2
80	-	48,2

Die experimentellen Werte der Copolymerzusammensetzung in Abhängigkeit des CZE-Anteils im Reaktionsansatz sind in Abbildung 44 dargestellt. Die nach Kelen-

Tüdös berechneten Copolymerisationsparameter sind im Vergleich zu den von KOHN et al.<sup>6</sup> bestimmten Werten dargestellt.



*Abb. 44: Experimentell bestimmte Werte für die radikalische und die kontrollierte radikalische Copolymerisation von Styrol mit CZE im Vergleich zu den von KOHN et al.<sup>6</sup> bestimmten Werten.*

Die Copolymerisationsparameter betragen für Styrol  $r_1 = 0,47 \pm 0,14$  ( $R = 0,7987$ ) und für CZE  $r_2 = 0$ . Vergleicht man die ermittelten Copolymerisationsparameter der kontrollierten radikalischen mit den von KOHN et al.<sup>6</sup> ermittelten Werten der radikalischen Copolymerisation, so wird innerhalb der Fehlergrenzen eine gute Übereinstimmung festgestellt ( $r_1 = 0,51$  und  $r_2 = 0$ ).

#### 4.1.6 Zusammenfassung

Styrol kann mit CZE kontrolliert radikalisch polymerisiert werden. Allerdings kommt es bei dieser Reaktion verstärkt zu Abbruchreaktionen, für die die Anwesenheit des  $\beta$ -H-Atoms des CZE verantwortlich sein kann. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus orientiert sich an dem von BURGUIÈRE et al.<sup>130</sup> untersuchten Disproportionierungs- und Eliminierungsmechanismus der kontrollierten radikalischen Polymerisation der Methacrylate.

Die besten Versuchsbedingungen zur kontrollierten radikalischen Polymerisation von CZE und Styrol wurden bei 125 °C im Lösungsmittel Dioxan gefunden. Eine Temperaturerhöhung von 125 °C auf 135 °C hat eine deutliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt, allerdings treten auch verstärkt Abbruchreaktionen

auf, die zu höheren Polydispersitäten der Produkte führen. Aufgrund der Abbruchreaktion ist es nur möglich, Blockcopolymere mit Copolymerblocklängen von  $\approx 10.000$  g/mol zu synthetisieren.

Durch Zugabe von 5 mmol/L DCP konnten die Umsätze bei hohen Molanteilen von CZE gesteigert werden, während die Kontrolle der Reaktion erhalten blieb.

CZE beeinflusst die Glasübergangstemperatur bei statistischen Copolymeren von Styrol und CZE in hohem Maß. Bei Anteilen bis ca. 40 ma% CZE im Polymer erhöht sich die Glastemperatur von 90 °C auf 145 °C. Diese Werte liegen deutlich unter denen von KOHN et al.<sup>6</sup> bei gleichen Copolymerzusammensetzungen ermittelten Glasübergangstemperaturen von 200 °C.

Blockcopolymere aus Polystyrol und einem St-co-CZE-Polymerblock scheinen stark von der Copolymerblocklänge beeinflusst zu werden. Blockcopolymere mit niedrigen CZE-Gehalten, aber hohen Copolymerblocklängen ( $\approx 10.000$  g/mol) ergeben höhere Glasübergangstemperaturen als Blockcopolymere mit hohen CZE-Gehalten und niedrigen Copolymerblocklängen ( $\approx 5.000$  g/mol).

Ob Diblockcopolymere aus Polystyrol und P(St-co-CZE)-Polymeren phasenseparieren, konnte nicht geklärt werden. Die experimentellen Daten der 1. Aufheizkurve weisen allerdings darauf hin, dass diese Blockcopolymere zur Mikrophasenseparation neigen können. Um eine Mikrophasenseparation des Diblockcopolymers zu erreichen, wäre es nötig, bei hohen CZE-Gehalten im Blockcopolymer die Polymerblocklängen zu erhöhen. Dies war unter Einsatz von TEMPO bzw. TEMPO-terminierten Polystyrolen auf Grund der Abbruchreaktionen nicht möglich.

Die aus den experimentellen Daten berechneten Copolymerisationsparameter für die kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol mit CZE stimmen erwartungsgemäß mit den aus der Literatur bekannten Werten der radikalischen Polymerisation gut überein.



## 4.2 Synthese von Diblock-, Triblock- und Gradientenblockcopolymeren durch *N*-Oxyl-kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol mit Butylacrylat

### 4.2.1 Synthesestrategie

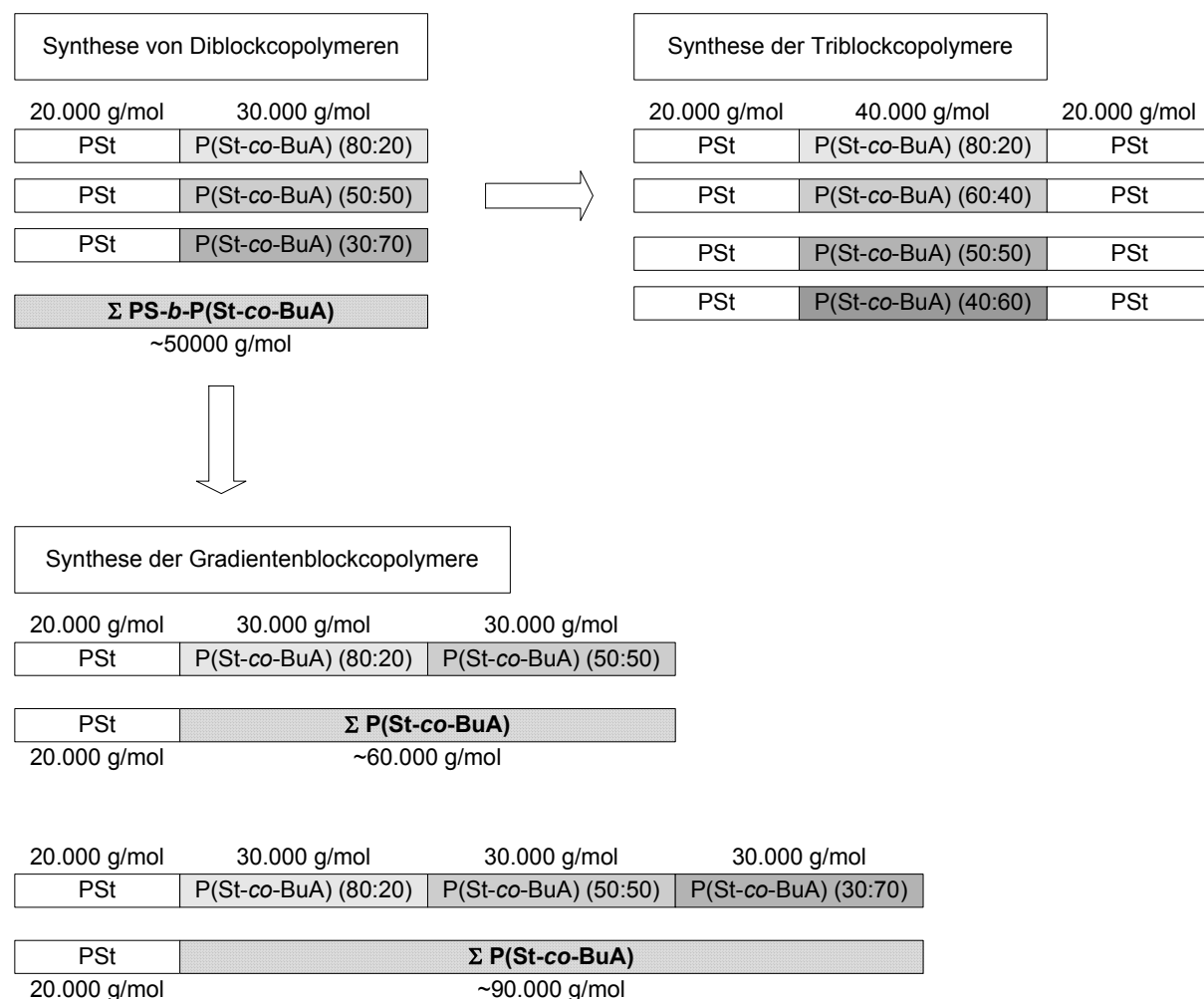
Diblock-, Triblock- und Gradientenblockcopolymere aus Styrol und Butylacrylat wurden durch die *N*-Oxyl-kontrollierte radikalische Polymerisation in Masse hergestellt.

Im ersten Syntheseschritt wurden aufbauend auf den Experimenten aus unserem Arbeitskreis<sup>64</sup> Diblockcopolymere mit einem Polystyrolblock von  $\approx 20.000$  g/mol und einem Copolymerblock von  $\approx 30.000$  g/mol mit unterschiedlichen Copolymerblockzusammensetzungen synthetisiert. Frühere differenzialkalorimetrische Untersuchungen an Diblockcopolymeren ließen den Schluss zu, dass es bei diesen Diblockcopolymeren zu einer Mikrophasenseparation der Polymere kommt. Die synthetisierten Diblockcopolymere wurden differenzialkalorimetrisch und rheologisch untersucht und mit den Eigenschaften statistischer Copolymere identischer Zusammensetzung verglichen. Geeignete Diblockcopolymere wurden durch TEM-Messungen auf ihre Morphologie untersucht.

Zusätzlich wurden aus geeigneten TEMPO-terminierten Diblockcopolymeren durch nachfolgende Styrolmassepolymerisationen symmetrische Triblockcopolymere synthetisiert. Diese wurden auf ihre Glasübergangstemperaturen, rheologischen Eigenschaften und ihre Morphologie untersucht. Der Einfluss des BuA auf den Polystyrolblock wird diskutiert.

Ausgehend von den Diblockcopolymeren wurden durch nachfolgende Reaktionen Gradientenblockcopolymere synthetisiert. Aus dem Diblockcopolymer wurden schrittweise Gradientenblockcopolymere mit 3 ( $n = 3$ ) und mit 4 ( $n = 4$ ) Blöcken hergestellt. Die auf diesem Weg synthetisierten Gradientenblockcopolymere wurden mit den Eigenschaften von Diblockcopolymeren identischer Zusammensetzung verglichen und auf ihre Morphologie untersucht.

Eine Übersicht der einzelnen Reaktionsschritte findet sich in Abbildung 45.



*Abb. 45: Synthesestrategie zum Aufbau unterschiedlicher Blockcopolymere aus Styrol und BuA.*

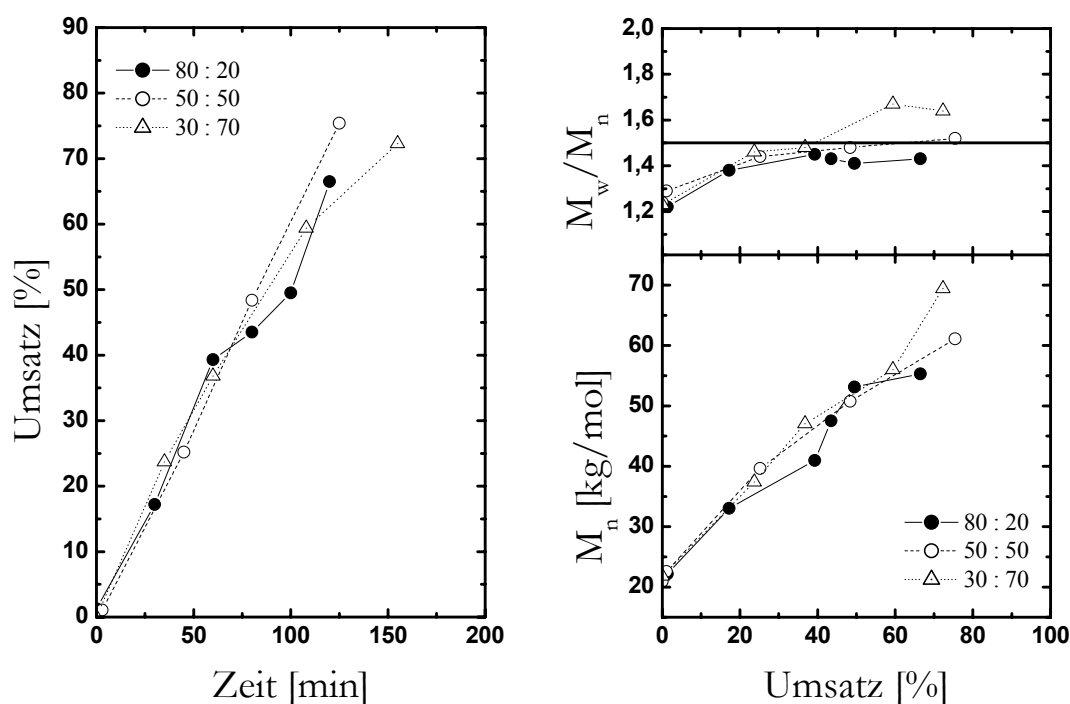
#### 4.2.1.1 Untersuchungen zur Blocklänge

Zur Synthese der Diblock-, Triblock- und Gradientenblockcopolymere mit definierter Kettenlänge ist es notwendig, die experimentellen Daten der Molmassenzuwachsgeschwindigkeiten für die Copolymerisation von Styrol mit BuA zu bestimmen. Für die unterschiedlichen Blockcopolymerisationen können diese experimentell leicht aus der Abhängigkeit des Kettenwachstums von der Zeit ermittelt werden. Des Weiteren muss beachtet werden, dass es zur Synthese von Blockcopolymeren definierter Zusammensetzung nicht ausreicht, die Reaktionsansatzverhältnisse auf Grund der Copolymerisationsparameter von Styrol und BuA abzuschätzen, sondern es müssen die Zusammensetzungen der unterschiedlichen Coblöcke bei hohen Umsätzen bestimmt werden. Dies folgt daraus, dass Copolymerisations-

parameter unterhalb von 5% Umsatz bestimmt werden und keine Gültigkeit bei hohen Umsätzen besitzen.

Durch Styrolmakroinitiatorcopolymerisationen ( $M_n = 23.000$  g/mol, 8 mmol/L) in Gegenwart von DCP (5 mmol/L) wurden für die Systeme St-co-BuA im Verhältnis 80 : 20 mol%, 50 : 50 mol% und 30 : 70 mol% aus den zeitabhängig ermittelten zahlenmittleren Molmassen die Molmassenzuwachsgeschwindigkeiten bestimmt. Ebenso wurden aus diesen Versuchen die Blockcopolymerzusammensetzungen bei Umsätzen von mehr als 50 % bestimmt.

Der lineare Anstieg der zahlenmittleren Molmasse in Abhängigkeit vom Umsatz ist bei diesen Versuchen gegeben (Abb. 46 und 47). Lediglich für das System St-co-BuA 30 : 70 mol% kommt es bei hohen Umsätzen von 78 % zu einem verstärkten Anstieg der molaren Masse. Die Polydispersität steigt bei Umsätzen von mehr als 50 % auf über 1,5 an. Die Kontrolle der Reaktion ist in diesem Bereich nicht vollständig gewährleistet.



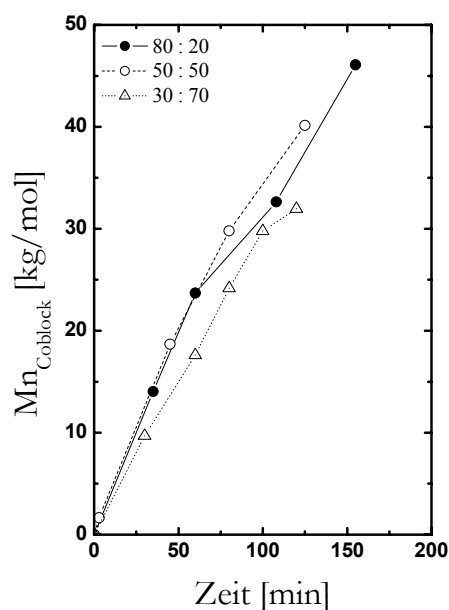
*Abb. 46 und 47: Darstellung der experimentellen Daten aus den Makroinitiatorpolymerisationen von Styrol mit BuA mit unterschiedlichen Monomerzusammensetzungen bei 125 °C in Gegenwart von 5 mmol/L DCP (Versuche Ba 293, 294 und 296).*

Aus den Umsatz-Zeit-Diagrammen folgen für alle Systeme annähernd gleiche Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Werte sind in Tabelle 6 dargestellt.

*Tabelle 6: Ermittlung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten für die Versuche Ba 293, 294 und 296.*

Versuch	Copolymerblock St-co-BuA	Reaktionsgeschwindigkeit
	[mol%]	[%/h]
Ba 296	80 : 20	31
Ba 293	50 : 50	37
Ba 294	30 : 70	33

Die Molmassenzuwachsgeschwindigkeiten der unterschiedlichen Comonomerzusammensetzungen liegen zwischen 275 g/mol·min und 327 g/mol·min (Abb. 48). Auf der Basis dieser Werte lassen sich für jedes System die genauen Reaktionszeiten für die Synthese eines Blockcopolymers der molaren Masse von 30.000 g/mol berechnen. Die zur Synthese benötigten Reaktionszeiten sind in Tabelle 7 zusammengestellt.



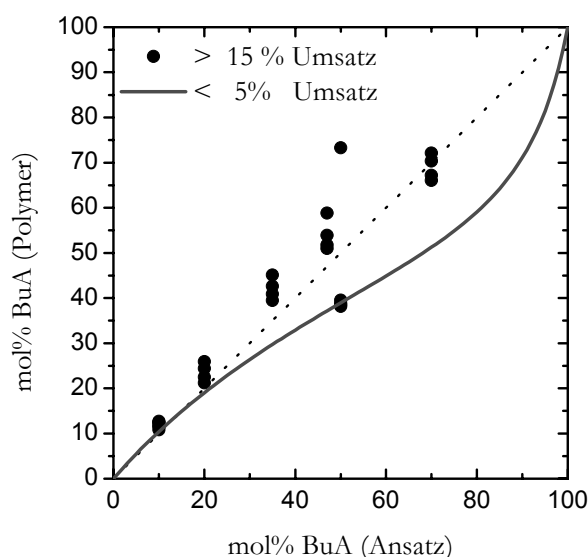
*Abb. 48: Copolymerblocklänge in Abhängigkeit der Zeit zur Ermittlung der Molmassenzuwachsgeschwindigkeit (Versuche Ba 293, 294 und 296).*

*Tabelle 7: Berechnete Molmassenzuwachsgeschwindigkeiten und Reaktionszeiten für die Synthese von Blocklängen der molaren Masse  $\approx 30.000$  g/mol (Versuche Ba 293, 294 und 296 aus Abb. 48).*

Versuch	Verhältnis St : BuA	Molmassenzuwachsgeschwindigkeit	Reaktionszeit
	[mol%]	[g/mol·min]	[min]
Ba 296	80 : 20	275	109
Ba 293	50 : 50	327	92
Ba 294	30 : 70	285	105

#### 4.2.1.2 Untersuchungen zur Copolymerzusammensetzung

Die Copolymerzusammensetzungen bei hohen Blocklängen wurden elementaranalytisch bestimmt. Die experimentellen Werte werden den aus den Copolymerisationsparametern<sup>126</sup> berechneten Polymerzusammensetzungen in Abb. 49 gegenübergestellt.



*Abb. 49: Experimentell bestimmte Werte zur Copolymerzusammensetzung bei hohen Umsätzen im Vergleich zu den theoretischen Werten nach [126].*

Vergleicht man die Polymerzusammensetzungen bei Umsätzen zwischen 50 % und 70 % mit denen bei weniger als 5 %, so ist ein deutlicher Unterschied in den Einbauverhältnissen der Monomere festzustellen. Bei niedrigen Umsätzen wird weniger BuA im Copolymer eingebaut als im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Bei Umsätzen von mehr als 50 %, die zur Synthese von 30.000 g/mol Blocklängen erforderlich sind, erfolgt der Einbau nahezu 1:1. Für die Ansatzverhältnisse zur Synthese der Copolymere hoher Blocklängen müssen folglich St/BuA-Verhältnisse von 1:1 gewählt werden.

#### 4.2.2 Synthese und Charakterisierung der Diblockcopolymere PSt-*b*-P(St-co-BuA)

Diblockcopolymere aus Styrol und BuA wurden ausgehend von Makroinitiatoren der molaren Masse 23.000 g/mol synthetisiert. Die Polydispersität des Makroinitiators betrug 1,16. Die Reaktionen wurden mit 8 mmol/L Makroinitiator und 5 mmol/L DCP bei 125 °C in Masse durchgeführt.

#### 4.2.2.1 Bestimmung der Glasübergangstemperaturen durch DSC

Für die synthetisierten PSt-*b*-P(St-*co*-BuA)-Polymere unterschiedlicher Zusammensetzung wurden mit Hilfe der DSC die Glasübergangstemperaturen ermittelt. Tabelle 8 zeigt eine Auflistung der synthetisierten Diblockcopolymeren und den zugehörigen Glasübergangstemperaturen.

*Tabelle 8: Experimentell bestimmte Glasübergangstemperaturen der Diblockcopolymeren (Heizrate 20K/min, 2. Aufheizkurve) und des intensivsten  $T_g$  (int.  $T_g$ ) (mol% St : BuA, Versuche Ba 299 (90 : 10), 296 (80 : 20), 300 (65 : 35), 305 (53 : 47), 293 (50 : 50), 294 (30 : 70) und 309 (10 : 90)).*

Versuchs-Nr.	$M_n^{PSt}$ [g/mol]	$M_n^{PSt-co-BuA}$ [g/mol]	$w_{BuA}$ im Coblock	$w_{BuA}$ im ges. Polymer	$T_{g1}$ [°C]	$T_{g2}$ [°C]	$T_{g3}$ [°C]	int. $T_g$ [°C]
Ba 299.2	23.000	12.400	0,152	0,052	92	23		92
Ba 299.3	23.000	21.200	0,149	0,070	*	75		75
Ba 299.4	23.000	27.900	0,140	0,076	90	29		90
Ba 296.2	23.000	10.000	0,249	0,073	87			87
Ba 296.3	23.000	18.000	0,264	0,113	88	64		88
Ba 296.4	23.000	24.000	0,302	0,153	77			77
Ba 296.5	23.000	30.000	0,285	0,160	76			76
Ba 300.2	23.000	14.300	0,503	0,188	70			70
Ba 300.3	23.000	26.600	0,460	0,243	98	56		56
Ba 300.4	23.000	38.500	0,445	0,276	*	55		55
Ba 300.5	23.000	40.400	0,478	0,302	*	49		49
Ba 305.2	23.000	11.200	0,637	0,202	*	65		65
Ba 305.3	23.000	21.800	0,562	0,269	111	56		56
Ba 305.4	23.000	29.200	0,569	0,314	*	42		42
Ba 305.5	23.000	32.100	0,590	0,340	*	41		41
Ba 293.3	23.000	16.300	0,496	0,204	89	61		61
Ba 293.4	23.000	27.400	0,478	0,258	88	40		40
Ba 293.5	23.000	37.700	0,475	0,293	96	30		30
Ba 293.6	23.000	40.100	0,461	0,292	87	48		48
Ba 294.2	23.000	14.000	0,762	0,286	88	24		24
Ba 294.3	23.000	23.700	0,707	0,356	88	49	10	10
Ba 294.4	23.000	32.600	0,746	0,435	87	48	9	9
Ba 294.5	23.000	46.100	0,717	0,476	88	49	-5	-5
Ba 309.2	23.000	17.300	0,831	0,354	88	-20		-20

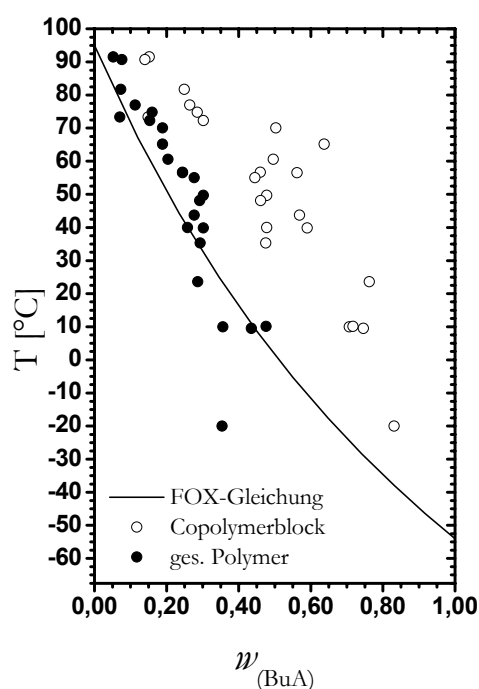
\* in der ersten Aufheizkurve finden sich Glasübergangstemperaturen bei  $\approx 90$  °C

Da bei einigen Diblockcopolymeren mehrere Glasübergangstemperaturen auftreten, ist die Interpretation erschwert. Dieses Phänomen wurde ebenfalls von CHAMBARD<sup>72</sup> gefunden. Aus den experimentellen Werten folgt, dass bei Diblockcopolymeren mit steigendem BuA-Gehalt im Copolymerblock ( $w_{BuA}$ ) verstärkt mehr Glasüber-

gangstemperaturen bestimmt werden. Dies ist besonders deutlich in der Versuchsreihe Ba 294 erkennbar, die mit 70 mol% BuA im Reaktionsansatz durchgeführt wurde. Bei noch höheren BuA-Anteilen von 90 mol% BuA (Versuch Ba 309) kommt es zur deutlicheren Ausbildung von nur zwei Glasübergangstemperaturen.

Problematisch ist die Identifizierung der Glasübergangstemperaturen bei ca. 90 °C, da diese mit einer sehr geringen Intensität bzw. teilweise nur in der 1. Aufheizkurve der DSC-Messungen auftreten.

Die Auftragungen der Glasübergangstemperaturen als Funktion der Zusammensetzung im gesamten Polymer (●) und als Funktion des Copolymerblockes (○) im Vergleich zu den theoretischen Glasübergangstemperaturen (Fox-Gleichung) von statistischen P(St-co-BuA)-Polymeren (—) ermöglichen eine Abschätzung, ob es sich um mikrophasenseparierende Polymere handelt (Abb. 50).



*Abb. 50: Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit des Massenanteils  $w_{BuA}$  im Diblockcopolymer und im Copolymerblock im Vergleich zu den nach der Fox-Gleichung berechneten theoretischen Glasübergangstemperaturen.*

Für diese Auftragungen wurden nur die Glasübergangstemperaturen der 2. Aufheizkurve und der stärksten Intensität berücksichtigt. Die zugehörigen Werte sind in Tabelle 8 als „int.  $T_g$ “ aufgelistet.

Aus der Auftragung der Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit des BuA-Gehalts, bezogen auf den Copolymerblock, folgt, dass die Glasübergangstemperaturen

stark von den über die Fox-Gleichung (Gl. 17) berechneten Werten statistischer Copolymere abweichen. Die Glasübergangstemperatur ist somit nicht nur vom Copolymerblock, sondern auch vom Polystyrolblock abhängig.

Die Auftragung der Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit des BuA-Gehalts, bezogen auf das Gesamtpolymer zeigt, dass die experimentell bestimmten Glasübergangstemperaturen nahezu mit denen für statistische Copolymere gleicher Zusammensetzung übereinstimmen. Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass die synthetisierten Diblockcopolymere eine Mischphase beider Blöcke ausbilden.

Bei sehr hohen Gehalten an BuA im Copolymerblock von 90 mol% (Ba 309.2), kommt es weder bei der Auftragung der Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit der Zusammensetzung im Gesamtpolymer noch im Copolymerblock zu einer Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Bei diesem Polymer ist eine Mikrophasenseparation am ehesten zu erwarten.

Die differenzialkalorimetrischen Bestimmungen der Glasübergangstemperaturen weisen darauf hin, dass die synthetisierten Diblockcopolymere mit hohen BuA-Anteilen und hoher Blocklänge teilweise mikrophasenseparieren. Eine eindeutige Zuordnung der Glasübergangstemperaturen zum Copolymerblock ist oft nicht möglich. Dies lässt darauf schließen, dass es zu einer Mikrophasenseparation in Teildomänen der Diblockcopolymere kommt.

WEIDISCH et al.<sup>129</sup> fanden bei Diblockcopolymeren aus reinen Polystyrol- und reinen PBuA-Blöcken Hinweise darauf, dass sich Blockcopolymere bei Molmassen um 100.000 g/mol teilweise entmischen.

#### 4.2.2.2 Rheologische Messungen

Zur Verifizierung der mit der DSC bestimmten Glasübergangstemperaturen werden rheologische Messungen durchgeführt. Besonders dem Styrol zugehörige Glasübergangstemperaturen, die sich bei DSC-Messungen der Blockcopolymeren auf Grund ihrer geringen Intensität nicht auswerten lassen, können eventuell durch die Rheometrie konkretisiert werden. Hierzu wurden temperaturabhängige Messungen bei konstanter Frequenz („Temperature Ramp“) durchgeführt.

Bei diesen Messungen musste festgestellt werden, dass nur wenige Diblockcopolymere mittels Rheometer im gesamten Temperaturbereich vermessen werden konnten. Auch die statistischen Copolymere konnten nur schlecht vermessen werden. Während der Messung kam es kurz vor den Glasübergangstemperaturen zu einer



Überlastung der Messaufnahme. Vermutlich lag dies daran, dass es beim Erstarren des Polymers zum Verkleben der Messaufnahme mit dem Polymer kam. Hierdurch überschritt die Scherkraft den für die Messapparatur erlaubten Wert und die Messung musste abgebrochen werden. Daher wird nachfolgend nur das Diblockcopolymer der Zusammensetzung St : BuA (80 : 20 mol%) im Vergleich zum statistischen Copolymer der Zusammensetzung 90 : 10 diskutiert (Abb. 51 und 52).

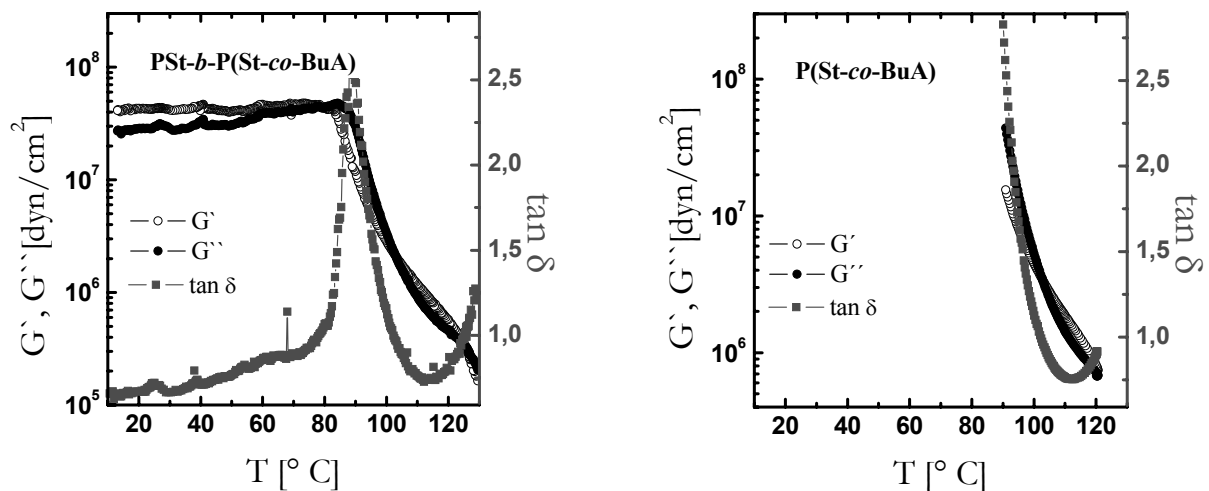


Abb. 51 und 52: Vergleich des Diblockcopolymers  $P(\text{St-}b\text{-P}(\text{St-co-BuA}(80 : 20)))$  mit dem in der Zusammensetzung identischen statistischen Copolymer (Versuche Ba 296 und 320).

Abbildung 51 zeigt die Messung des Diblockcopolymers, Abbildung 52 den Vergleich zum statistischen Copolymer identischer Zusammensetzung. Das Maximum der  $\tan \delta$ -Kurve entspricht der Glasübergangstemperatur. Diese liegt in beiden Fällen bei  $\approx T_g = 88$   $^{\circ}\text{C}$ .

Die rheometrischen Messungen zeigen, dass es bei dem Diblockcopolymer der Zusammensetzung St : BuA 80 : 20 mol% zu keiner Ausbildung einer zweiten Glasübergangstemperaturen von Polystyrol kommt. Die experimentell bestimmten Glasübergangstemperaturen liegen sowohl beim Diblockcopolymer als auch bei dem statistischen Copolymer bei  $\approx 90$   $^{\circ}\text{C}$  und unterscheiden sich nicht. Die durch die DSC ermittelten Glasübergangstemperaturen lagen bei  $\approx 70$   $^{\circ}\text{C}$ .

Das Diblockcopolymer mit einer Blockcopolymerzusammensetzung Styrol : BuA 50 : 50 deutete in der Rheologie ebenfalls auf nur einen Glasübergangspunkt kleiner 30  $^{\circ}\text{C}$  hin. Die genaue Bestimmung des Glasübergangspunktes war nicht möglich, da

dieser außerhalb des Messbereiches des Rheometers lag. Im Gegensatz zu den DSC-Messungen konnte eine Glasübergangstemperatur bei 90 °C nicht verifiziert werden. Die Untersuchung des Diblockcopolymers mittels DSC ergab drei Glasübergangstemperaturen bei 88 °C, 49 °C und -5 °C. Hieraus kann gefolgert werden, dass die synthetisierten Diblockcopolymere durch die Bildung einer Mischglastemperatur des Polystyrolblocks und des Copolymerblocks charakterisiert werden können.

Obwohl sich das Blockcopolymer PSt-*b*-P(St-*co*-BuA(80 : 20)) und das statistische Copolymer der Zusammensetzung St : BuA (90 : 10) in den Glasübergangstemperaturen nicht unterscheiden, ist das physikalische Verhalten beider Polymere während der rheologischen Messung deutlich unterschiedlich. Aus diesem Grund wurden zur genaueren Untersuchung Versuche bei konstanten Temperaturen und variabler Frequenz durchgeführt. Die Zusammensetzungen und die molaren Massen des statistischen Copolymers und des Diblockcopolymers sind in Tabelle 9 gegenübergestellt.

*Tabelle 9: Gegenüberstellung der molaren Massen und der Copolymerzusammensetzung des statistischen Copolymers (Ba 320) und des Diblockcopolymers (Ba 296)*

	Versuchs-Nr.	$M_n^{PSt}$ [g/mol]	$M_n^{PSt-co-BuA}$ [g/mol]	Pd	$w_{BuA}$ im ges. Polymer
stat. Copolymer	Ba 320	-	50.200	1,42	0,155
Blockcopolymer	Ba 296	21.000	53.100	1,41	0,160

Die dargestellten Masterkurven beziehen sich auf eine Referenztemperatur von 100 °C. Der direkte Vergleich des statistischen Polymers mit dem Diblockcopolymer identischer Zusammensetzung zeigt deutlich, dass sich beide Polymere nahezu gleich verhalten (Abb. 53 - 56).

Die Kurven des Speichermoduls  $G'$  und des Verlustmoduls  $G''$  weisen bei beiden Polymeren zwei Crosspoints auf. Der ideale Verarbeitungsbereich der Polymere liegt dort, wo der Speichermodul größer ist als der Verlustmodul. Dieser Bereich ist bei den Diblockcopolymeren zu etwas kleineren Frequenzen verschoben und liegt bei niedrigeren  $G'$ - und  $G''$ -Werten als beim statistischen Copolymer. Unterhalb des ersten Crosspoints (kleine Frequenzen) und oberhalb des zweiten Crosspoints (hohe Frequenzen) nähern sich die Verlust- und Speichermoduln des Blockcopolymers und des statistischen Copolymers gleichen Werten (Abb. 56). Deutliche Unterschiede des statistischen Copolymers und des Blockcopolymers sind nicht zu erkennen.

Aus den Masterkurven folgt weiter, dass die Nullscherviskosität des Diblockcopolymers etwas geringer ist, als die des statistischen Copolymers (Abb. 55). Die Fließaktivierungsenergie, die sich aus der Nullscherviskosität berechnen lässt, beträgt für das Diblockcopolymer  $E_{FA} = 2,213 \cdot 10^5$  J/mol·K und für das statistische Copolymer gleicher Zusammensetzung  $E_{FA} = 1,872 \cdot 10^5$  J/mol·K. Diese Werte weichen nur geringfügig voneinander ab.

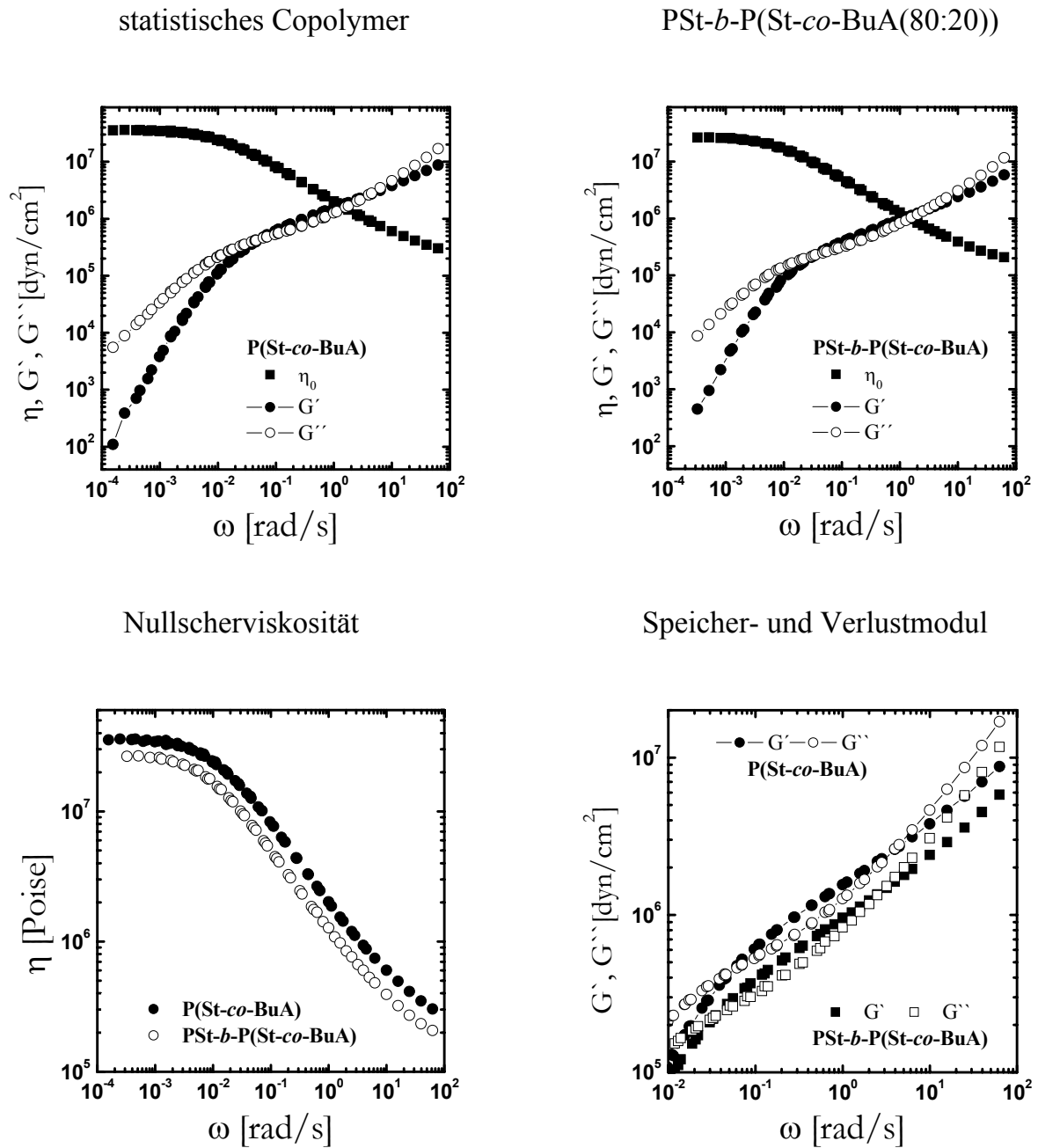
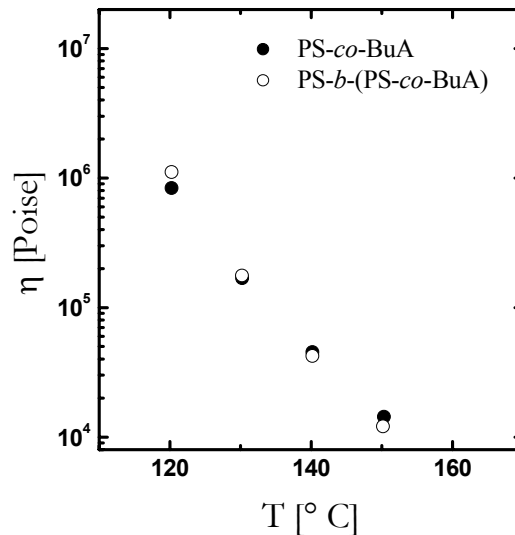


Abb. 53 - 56: Bestimmung der Nullscherviskosität und der Fließaktivierungsenergie über frequenzabhängige Experimente (Versuche Ba 296 und 320).

Die Nullscherviskosität in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 57 dargestellt. Für beide Polymere gilt ein streng linearer Verlauf, und es kann kein gravierender Unterschied in der Nullscherviskosität bei entsprechenden Temperaturen festgestellt werden.



*Abb. 57: Bestimmung der Nullscherviskosität in Abhängigkeit der Temperatur.*

Aus den vorliegenden Untersuchungen kann gefolgert werden, dass das synthetisierte PSt-*b*-P(St-*co*-BuA(80 : 20))-Polymer mit einer PSt-Blocklänge von  $\approx 20.000$  g/mol und einer P(St-*co*-BuA)-Blocklänge von  $\approx 30.000$  g/mol sich in den physikalischen Eigenschaften nicht von denen des statistischen Copolymers unterscheidet. Geringfügige Unterschiede in den Glasübergangstemperaturen, den Nullscherviskositäten und den Fließaktivierungsenergien werden wahrscheinlich dadurch verursacht, dass Polymerzusammensetzung und Gesamtblocklänge des Diblockcopolymers im Vergleich zu dem statistischen Copolymer nicht vollkommen übereinstimmen.

#### 4.2.2.3 TEM-Untersuchungen

Aus den differenzialkalorimetrischen und rheologischen Untersuchungen kann gefolgert werden, dass Diblockcopolymere mit niedrigen Anteilen an BuA nicht phasenseparieren. Bei Diblockcopolymeren mit hohen BuA-Anteilen und großen Molmassen wurden mehrere Glasübergangstemperaturen durch die DSC bestimmt und Abweichungen der experimentellen zu den theoretischen Glasübergangstemperaturen festgestellt. Diese Proben wurden durch TEM-Untersuchungen charakterisiert.

Die Untersuchungen ergaben keine geordneten Strukturen, die auf eine deutliche Mikrophasenseparation hinweisen. Es konnte festgestellt werden, dass sich die Polymere kurz unterhalb der Grenzlinie zur Mikrophasenseparation befanden, wodurch das Auftreten nicht definierbarer Strukturen erklärt werden kann. Grund hierfür dürfte die noch zu geringe Blocklänge der synthetisierten Polymere sein.

WEIDISCH et al.<sup>129</sup> konnten für das System PSt-*b*-PBuMA eine Phasenseparation ab einer Gesamtblocklänge von 100.000 g/mol nachweisen, die allerdings erst bei molaren Massen über 200.000 g/mol gut ausgeprägt war. Vergleicht man die Polaritäten des BuMA und des BuA untereinander, so kann festgestellt werden, dass BuA polarer ist als BuMA. Demzufolge sollte es beim Einsatz von BuA zur Diblockcopolymersynthese schon bei geringeren Blocklängen zur Mikrophasenseparation kommen. Da es sich jedoch bei den synthetisierten PSt-*b*-P(St-*co*-BuA) um Blockcopolymere aus einem Block Polystyrol und einem Copolymerblock handelt, wirkt das Styrol im Copolymerblock als Vermittler zum Polystyrolblock. Dies wirkt einer Mikrophasenseparation entgegen.

PIRRI et al.<sup>71</sup> synthetisierten kontrolliert mit MONAMS in Miniemulsion bei 115 °C Diblockcopolymere aus Styrol und BuA (vgl. Abschnitt 2.5.1). Bei einer Gesamtblockpolymerlänge von  $\approx 90.000$  g/mol konnte kein Hinweis auf eine Mikrophasenseparation durch differenzialkalorimetrische Untersuchungen gefunden werden.

Zum Erreichen einer vollständigen Mikrophasenseparation ist es wahrscheinlich notwendig, die molare Masse des Diblockcopolymers auf eine Gesamtblockpolymerlänge von über 100.000 g/mol zu erhöhen. Von Vorteil wäre es, Blockcopolymere aus einem PSt- und einem PBuA-Block herzustellen. Dies ist auf Grund der Abbruchreaktionen von BuA bei der TEMPO-kontrollierten radikalischen Polymerisation nicht möglich.

#### **4.2.3 Triblockcopolymere (PSt-*b*-P(St-*co*-BuA)-*b*-PSt)**

##### **4.2.3.1 Synthese**

Triblockcopolymere wurden ausgehend von geeigneten TEMPO-terminierten Diblockcopolymeren synthetisiert. Hierzu wurden vier in ihrer Copolymerblockzusammensetzung unterschiedliche Diblockcopolymere hergestellt. Die St/BuA-Verhältnisse in den Copolymerblöcken betrugen 80 : 20 mol%, 60 : 40 mol%, 50 : 50 mol% und 40 : 60 mol%. Bei den unterschiedlichen Copolymerisationen wurde

versucht, nahezu gleiche Blocklängen zu erzeugen. Diese betragen 20.000 g/mol (PSt), 40.000 g/mol - 50.000 g/mol (P(St-co-BuA)) und 20.000 g/mol - 30.000 g/mol (PSt). Die Polymerisationen wurden ausgehend von 8 mmol/L mit TEMPO-terminierten Diblockcopolymeren bei 125 °C durch Zugabe von 5 mmol/L DCP in Masse durchgeführt. Die molaren Massen und Copolymerzusammensetzungen sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

*Tabelle 10: Mittels GPC bestimmte molare Massen und durch die Sauerstoffanalyse ermittelte Polymerzusammensetzungen der Triblockcopolymere (Versuche Ba 301 - 304).*

Versuchs-Nr.	Zusammensetzung im Copolymerblock St : BuA [mol%]	$M_n^{PSt}$ [g/mol]	$M_n^{P(St-co-BuA)}$ [g/mol]	$M_n^{gesamt}$ [g/mol]	$w_{BuA}$ im Coblock
Ba 301	80 : 20	19.000	43.000	79.000	0,141
Ba 302	60 : 40	19.000	42.000	80.000	0,181
Ba 304	50 : 50	19.000	54.000	103.000	0,168
Ba 303	40 : 60	19.000	52.000	103.000	0,156

Obwohl der Anteil an BuA bei den Triblockcopolymeren Ba 304 zu Ba 303 erhöht wurde, ist der Anteil des BuA im gesamten Polymer bei gleichen Polymerblocklängen nahezu identisch. Dies liegt an der Messgenauigkeit der Sauerstoffanalyse, die Schwankungen des Sauerstoffgehalts von bis zu 20 % innerhalb einer Messreihe aufweist. Somit lassen sich die Elementaranalysen bei sehr hohen Blocklängen nicht zur Charakterisierung der Polymerzusammensetzungen heranziehen

#### 4.2.3.2 Bestimmung der Glasübergangstemperaturen durch DSC

Die untersuchten Triblockcopolymere weisen in der DSC generell zwei Glasübergangstemperaturen auf. Die Glasübergangstemperaturen sind in Tabelle 11 dargestellt. Zum Vergleich der experimentell bestimmten Daten werden die theoretischen nach der Fox-Gleichung berechneten, Glasübergangstemperaturen von statistischen Copolymeren (Abb. 50) herangezogen.

*Tabelle 11: Durch DSC bestimmte Glasübergangstemperaturen für die synthetisierten Triblockcopolymere unterschiedlicher Zusammensetzung (Heizrate 20 K/min; Versuche Ba 301 - 304).*

Versuch	Zusammensetzung im Copolymerblock St : BuA [mol%]	$M_n^{PSt}$ [g/mol]	$M_n^{P(St-co-BuA)}$ [g/mol]	$M_n^{PSt}$ [g/mol]	$T_{g1}$ [°C]	$T_{g2}$ [°C]
Ba 301	80 : 20	19.000	43.000	17.000	82	(25) <sup>i</sup>
Ba 302	60 : 40	19.000	42.000	19.000	91	42
Ba 304	50 : 50	19.000	54.000	30.000	96	33
Ba 303	40 : 60	19.000	52.000	32.000	99	33

<sup>i</sup> die Glasübergangstemperatur ist nur schwach ausgeprägt

Das Triblockcopolymer mit einer Blockcopolymerzusammensetzung 80 : 20 mol% zeigt nur eine deutliche Glasübergangstemperatur bei 82 °C. Diese lässt sich nicht den einzelnen Blöcken zuweisen, und es ist eine nicht klar definierte Mischphasenbildung anzunehmen.

Das Triblockcopolymer mit der Blockcopolymerzusammensetzung 60 : 40 mol% zeigt einen zum Polystyrolblock erniedrigte  $T_g$  von ca. 5 °C und eine zum statistischen Copolymerblock um 14 °C erhöhten  $T_g$ . Innerhalb der Fehlergrenzen der DSC lässt sich die erste  $T_g$  somit dem Polystyrolblock zuordnen. Die zweite erhöhte  $T_g$  für den Copolymerblock resultiert wahrscheinlich daraus, dass es zu einer geringfügigen Phasenvermittlung des Copolymerblockes und des Polystyrolblockes kommt, wodurch die Glasübergangstemperatur angehoben wird. Gleichzeitig wird die Glasübergangstemperatur des Polystyrolblockes leicht erniedrigt. Damit lassen sich auch in diesem Fall die Glasübergangstemperaturen nicht unmittelbar den einzelnen Blöcken zuweisen und es kann eine partielle Mischphasenbildung im Polymer angenommen werden.

Die Triblockcopolymere der Blockcopolymerzusammensetzungen 50 : 50 mol% und 40 : 60 mol% weisen ebenso eine zum Copolymerblock erhöhte Glasübergangstemperaturen auf, was ebenfalls auf eine gewisse Phasenverträglichkeit des Polystyrolblockes mit dem Copolymerblock deutet.

#### 4.2.3.3 Rheologische Messungen

Bei den PSt-*b*-P(St-*co*-BuA)-*b*-PSt-Polymeren können, mit Ausnahme des PSt-*b*-P(St-*co*-BuA(80:20))-*b*-PSt, mittels Rheologie jeweils zwei Glasübergangstemperaturen festgestellt werden (Tab. 12).

*Tabelle 12: Durch Rheologie bestimmte Glasübergangstemperaturen der Triblockcopolymere unterschiedlicher Zusammensetzung (Versuche Ba 301 - 304).*

Versuchs-Nr.	Zusammensetzung im Copolymerblock St : BuA [mol%]	$M_n^{PSt}$ [g/mol]	$M_n^{P(St-co-BuA)}$ [g/mol]	$M_n^{PSt}$ [g/mol]	$T_{gl}$ [°C]	$T_{g2}$ [°C]
Ba 301	80 : 20	19.000	43.000	17.000	98	-
Ba 302	60 : 40	19.000	42.000	19.000	102	52
Ba 304	50 : 50	19.000	54.000	30.000	108	35
Ba 303	40 : 60	19.000	52.000	32.000	110	20

Bei den rheometrischen Bestimmungen ist im Gegensatz zur DSC-Analyse ein klarer Zusammenhang zwischen den Glasübergangstemperaturen und der Erhöhung des BuA-Anteils im Copolymerblock erkennbar. Sie eignet sich in diesem Fall besser zur Charakterisierung der Triblockcopolymere als die DSC. Mit zunehmendem BuA-Gehalt sinkt die Glasübergangstemperatur des Copolymerblocks, während für den Polystyrolblock nahezu konstante Werte erhalten werden. Die Glasübergangstemperaturen des Copolymerblocks stimmen jedoch nicht mit den Werten der statistischen Copolymere überein. Die nach der Fox-Gleichung berechneten Glasübergangstemperaturen für die Copolymere sind zum Vergleich in Tabelle 13 dargestellt.

*Tabelle 13: Nach der Fox-Gleichung berechnete Glasübergangstemperaturen für die Copolymerblöcke der Triblockcopolymere.*

Zusammensetzung im Copolymerblock St : BuA [mol%]	$T_g$ [°C]
80 : 20	50
60 : 40	15
50 : 50	2
40 : 60	-12

Ebenso wie bei den aus DSC-Messungen ermittelten Werten muss angenommen werden, dass es sich um Mischungseffekte des Polystyrolblockes und des Copolymerblockes handelt.

Aus vorherigen Untersuchungen der Diblockcopolymere konnte gefolgert werden, dass es zu keiner deutlichen Ausbildung einer Mikrophasenseparation kommt. Bezüglich der Mikrophasenseparation verhalten sich symmetrische Triblockcopolymere wie Diblockcopolymere gleicher molarer Masse. Da die hier synthetisierten Triblockcopolymere (70.000 g/mol - 100.000 g/mol) wesentlich höhere molare Massen als die Diblockcopolymeren ( $\approx 50.000$  g/mol) besitzen, ist ein deutlicher



Unterschied in der Anzahl der Glasübergangstemperaturen zu erkennen. Aus dem Phasendiagramm folgt, dass Polymere mit hohen molaren Massen eher phasenseparieren als Polymere niedrigerer molarer Massen, wodurch das Auftreten zweier Glasübergangstemperaturen erklärt werden kann.

Zur weiteren Charakterisierung der Triblockcopolymeren wurden frequenzabhängige Untersuchungen durchgeführt (Abb. 58 - 61).

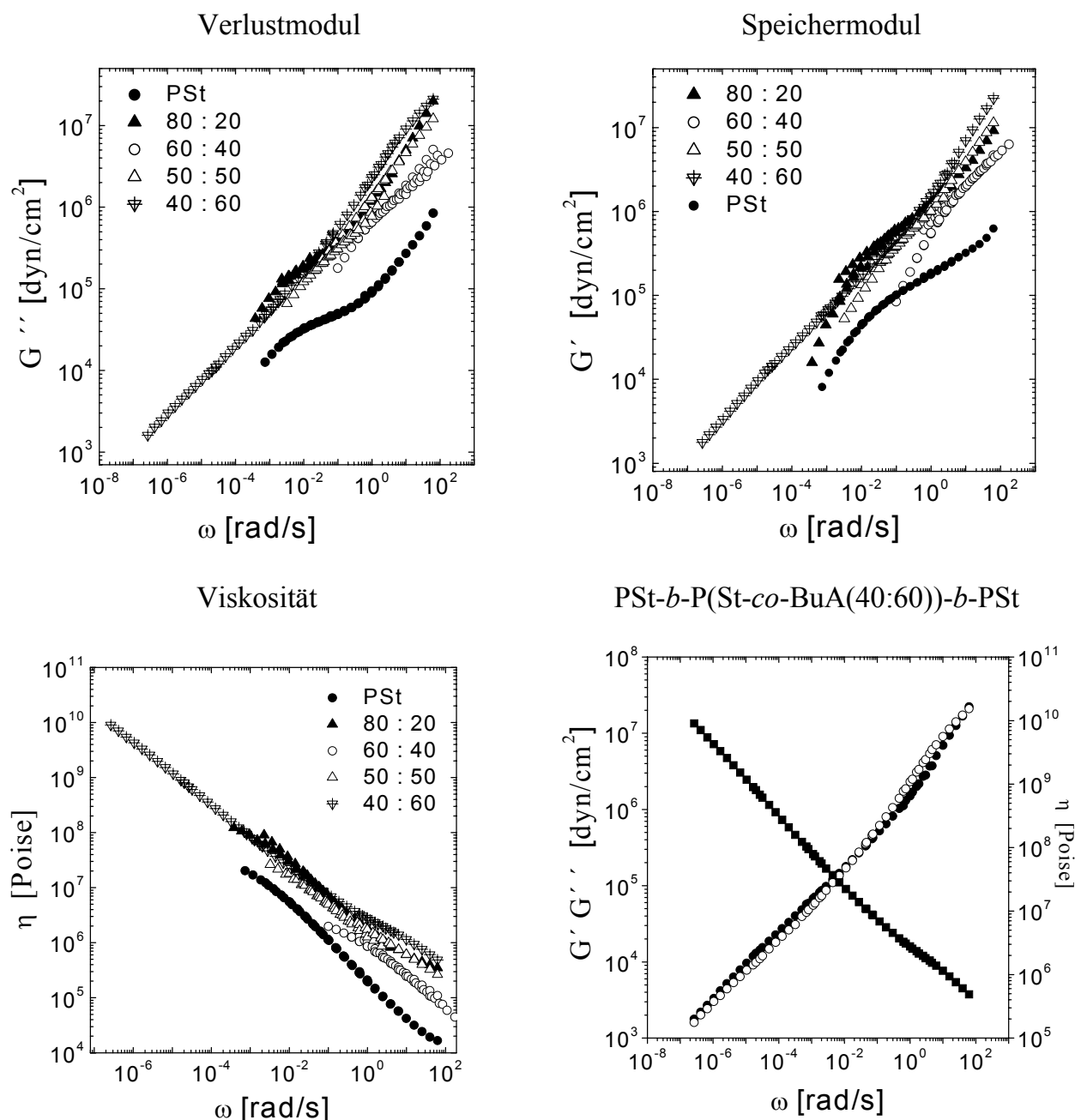


Abb. 58 - 61: Untersuchungen zum frequenzabhängigen Verhalten von Triblockcopolymeren des Typs PSt-*b*-P(St-co-BuA)-PSt gleicher Blocklänge und unterschiedlicher Blockcopolymerzusammensetzung (Versuche Ba 301 – 304) im Vergleich zu Polystyrol.

Im Vergleich zu Polystyrol der molaren Masse von 100.000 g/mol liegen sowohl die Speicher- als auch die Verlustmoduln bei höheren Werten. Dies ist auf den BuA-Gehalt in den Triblockcopolymeren zurückzuführen. Die Triblockcopolymere der Zusammensetzung 80 : 20, 60 : 40 und 50 : 50 unterscheiden sich untereinander nur geringfügig in den Speicher- und Verlustmoduln. Der BuA-Gehalt hat anscheinend nur einen geringfügigen Einfluss auf die Viskosität, die Speicher- und Verlustmoduln der Polymere. Dies kann an den nicht stark unterschiedlichen Zusammensetzungen der Triblockcopolymere liegen. Auffällig beim Vergleich der frequenzabhängigen rheologischen Eigenschaften der unterschiedlichen Triblockcopolymere ist, dass das PSt-*b*-P(St-*co*-BuA(40:60))-*b*-PSt-Polymer einen wesentlich größeren linear-viskoelastischen Bereich aufweist als alle anderen Proben. Ebenso deutlich sind drei Crosspoints zu erkennen (Abb. 61). Triblockcopolymere mit einem geringeren Anteil an BuA im Copolymerblock zeigen im linear-viskoelastischen Bereich nur zwei Crosspoints. Die Bestimmung der Nullscherviskosität ist bei diesen Polymeren nicht möglich, da sich die experimentellen Daten nur ungenügend gegen einen Grenzwert extrapolieren lassen.

#### 4.2.3.4 TEM-Untersuchungen

Die untersuchten Triblockcopolymere weisen deutlich auf eine Mikrophasenseparation in Teildomänen des Polymers hin. Da sich die hier hergestellten Triblockcopolymere mit zahlenmittleren Molmassen von 80.000 g/mol - 100.000 g/mol in Bezug auf die Mikrophasenseparation wie Diblockcopolymere verhalten sollten, können bei TEM-Untersuchungen lamellenartige Strukturen erwartet werden. Dies ließ sich jedoch nicht bestätigen. Erkennbar waren nur ungeordnete, nicht eindeutig zuzuordnende Strukturen, die einer Ausbildung von Mischphasen entsprechen. Diese Teilverträglichkeit ist für die Verschiebung der Glasübergangstemperaturen beider Polymerblöcke verantwortlich und konnte sowohl durch die DSC als auch Rheologie bestätigt werden. Dies deutet darauf hin, dass für eine Mikrophasenseparation der Diblock- und Triblockcopolymere größere Blocklängen (>100.000 g/mol) notwendig sind.

#### 4.2.4 Synthese und Charakterisierung der Gradientenblockcopolymere ((PSt-*b*-P(St-co-BuA)<sub>n</sub>)

##### 4.2.4.1 Synthese

Die Synthese von Gradientenblockcopolymeren wurde schrittweise, ausgehend von TEMPO-terminierten Diblockcopolymeren, durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen wurden analog der Synthese der Diblockcopolymere gewählt und der BuA-Gehalt mit jedem Syntheseschritt erhöht (Abb. 62). Die resultierenden Gradientenblockcopolymere besitzen die Zusammensetzung PSt-*b*-P(St-co-BuA(80:20))-*b*-P(St-co-BuA(50:50)) (n = 3) und PSt-*b*-P(St-co-BuA(80:20))-*b*-P(St-co-BuA(50:50))-*b*-P(St-co-BuA(30:70)) (n = 4).

##### Gradientenblockcopolymer (n = 3)

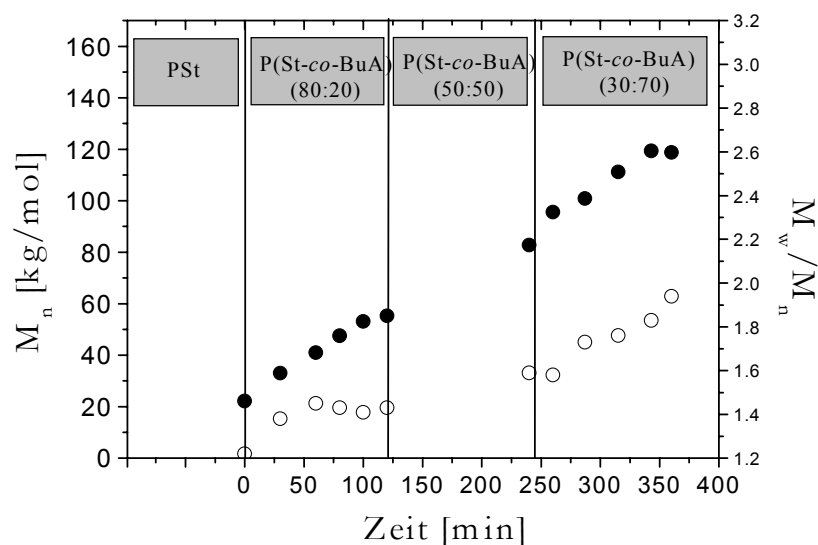
PSt	St-co-BuA(80:20)	St-co-BuA(50:50)
20.000 g/mol	30.000 g/mol	30.000 g/mol

##### Gradientenblockcopolymer (n = 4)

PSt	St-co-BuA(80:20)	St-co-BuA(50:50)	St-co-BuA(30:70)
20.000 g/mol	30.000 g/mol	30.000 g/mol	30.000 g/mol

Abb. 62: Schematische Darstellung der synthetisierten Gradientenblockcopolymere.

Bei der Synthese des Gradientenblockcopolymers (n = 4) kam es im letzten Reaktionsschritt zum stetigen Anstieg der Polydispersität (von 1,6 auf 1,9). Daher kann ein kontrollierter radikalischer Reaktionsverlauf nicht mehr angenommen werden. Die Entwicklung der zahlenmittleren Molmassen und der Polydispersitäten über die einzelnen Reaktionsschritte sind zeitabhängig in Abbildung 63 dargestellt.



*Abb. 63: Entwicklung der Polydispersität und der zahlenmittleren molaren Masse des Gradientenblockcopolymers während der Synthese.*

Auf Grund des zunehmenden Verlustes der Reaktionskontrolle bei hohen BuA-Anteilen, ist es nicht auszuschließen, dass bei der Synthese dieses Gradientenblockcopolymers DCP initiiertes Copolymer von BuA und Styrol und Homopolymere von BuA gebildet wurden. Dies erschwert die Charakterisierung durch DSC und Rheologie. Zum Vergleich der Gradientenblockcopolymere wurden Diblockcopolymere hergestellt, die im Copolymerblock die gleiche Zusammensetzung der Monomere besitzen wie die Summe der Copolymerblöcke der Gradientenblockcopolymere. Die molaren Massen, Polydispersitäten und Copolymerzusammensetzungen der synthetisierten Gradienten- und Diblockcopolymere sind in Tabelle 14 zusammengestellt. Ein Vergleich mit rein statistischen Copolymeren war nicht möglich, da diese nicht im Rheometer vermessen werden können.

*Tabelle 14: Blocklängen und Polymerzusammensetzungen für Gradientenblockcopolymere im Vergleich zu Diblockcopolymeren*

	Versuchs-Nr.	$M_n^{PSt}$ [g/mol]	$M_n^{gesamt}$ [g/mol]	$Pd$ [-]	$w_{BuA}^{ges.}$ $Poly.$
Gradientenblockcopolymer (n = 3) statistisches Blockcopolymer St : BuA (65 : 35)	Ba 298	21.000	85.000	1,6	0,194
	Ba 300	21.000	66.000	1,6	0,142
Gradientenblockcopolymer (n = 4) statistisches Blockcopolymer St : BuA (53 : 47)	Ba 306	21.000	119.000	1,96	0,2
	Ba 305	21.000	56.000	1,86	0,162

#### 4.2.4.2 Bestimmung der Glasübergangstemperaturen durch DSC

##### **PSt-*b*-P(St-*co*-BuA(80:20))-*b*-P(PSt-*co*-BuA(50:50)) (n = 3)**

Dieses Gradientenblockcopolymer (n = 3) (Ba 298) weist nur eine Glasübergangstemperatur bei 53 °C auf, die identisch mit der des statistischen Blockcopolymers der molaren Masse 66.000 g/mol und der Zusammensetzung PSt-*b*-P(St-*co*-BuA(65 : 35)) ist. Die Glasübergangstemperatur wird nicht durch die Anzahl der einzelnen Copolymerblöcke im Gradientenblockcopolymer beeinflusst.

##### **PSt-*b*-P(St-*co*-BuA(80:20))-*b*-P(St-*co*-BuA(50:50))-*b*-P(St-*co*-BuA(30:70)) (n = 4)<sup>1</sup>**

Das Gradientenblockcopolymer (n = 4) (Ba 306) zeigt zwei Glasübergangstemperaturen bei  $T_{g1} = -22$  und  $T_{g2} = 80$ . Somit unterscheidet sich dieses Polymer deutlich von dem Gradientenblockcopolymer (n = 3) und von statistischen Diblockcopolymeren, die nur einen deutlichen Glasübergangspunkt aufweisen. Da das Gradientenblockcopolymer zwei Glasübergangstemperaturen aufzeigt, kommt es anscheinend zu einer Entmischung des Polymers. Dies ist auf Grund der hohen molaren Masse von 120.000 g/mol nicht unwahrscheinlich. In welchen Blockbereichen sich das Polymer entmischt, kann nur schwer festgestellt werden. Unter der Annahme, dass alle Blöcke nahezu gleiche molare Massen aufweisen, entspräche der 1. und 2. Block einem statistischen Copolymer der Zusammensetzung St : BuA 90 : 10, der 3. und 4. Block einer Zusammensetzung 40 : 60. Diese Copolymere würden Glasübergangstemperaturen in Bereichen von  $\approx 80$  °C und  $\approx -10$  °C aufweisen. An Hand der experimentell bestimmten Glasübergangstemperaturen kann somit vermutet werden, dass die Entmischung zwischen dem 2. und 3. Block stattfindet. Damit entspräche das Gradientenblockcopolymer (n = 4) einem Diblockcopolymer der Zusammensetzung P(St-*co*-BuA(90:10))-*b*-P(St-*co*-BuA(40:60)).

Im letzten Reaktionsschritt ist es zu einem fortlaufenden Verlust der Reaktionskontrolle gekommen (vgl. Abb. 63), wodurch nicht ausgeschlossen werden kann, dass neben dem gewünschten Produkt auch Copolymere von Styrol und BuA sowie Homopolymere von BuA gebildet wurden. PBuA würde zu einer Erniedrigung der Glasübergangstemperatur führen, während PSt die Glasübergangstemperaturen anheben würde. Da es sich um ein sehr komplexes Polymer handelt und

---

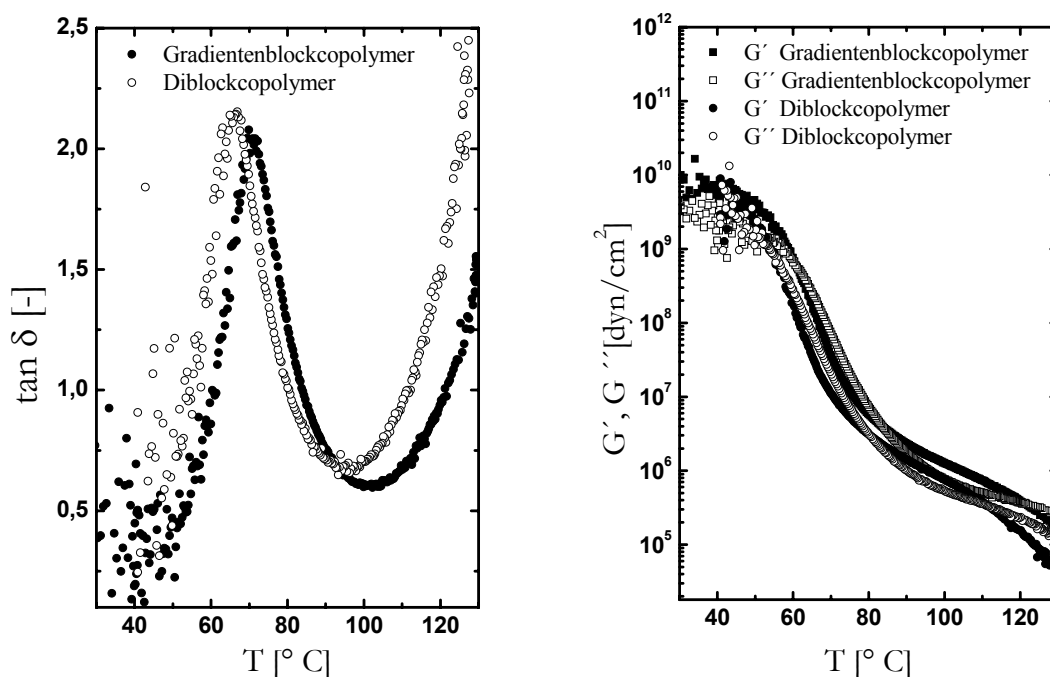
<sup>1</sup> Die Glasübergangstemperaturen waren sehr schwach ausgeprägt

Homopolymerisationsprodukte nicht auszuschließen sind, kann keine eindeutige Zuordnung der Glasübergangstemperaturen zu den Polymerblöcken erfolgen.

#### 4.2.4.3 Rheologische Messungen

##### PSt-*b*-P(St-*co*-BuA(80:20))-*b*-P(St-*co*-BuA(50:50)) ( $n = 3$ )

Rheologische Untersuchungen bestätigen die durch DSC ermittelten Glasübergangstemperaturen. PSt-*b*-P(St-*co*-BuA(80:20))-*b*-P(St-*co*-BuA(50:50)) unterscheidet sich in den rheologischen Eigenschaften nur geringfügig von denen des Diblockcopolymers mit der Blockcopolymerzusammensetzung 65 : 35 (Ba 300). Die Speicher- und Verlustmoduln sind bei beiden Polymeren nahezu identisch. (Abb. 64 und 65). Somit kann gefolgert werden, dass das Gradientenblockcopolymer ( $n = 3$ ) mit dem Diblockcopolymer gleicher Zusammensetzung identisch ist. Der geringfügige Unterschied ist mit der leicht unterschiedlichen Zusammensetzung des Polymers bzw. durch Unterschiede in der Polymerkettenlänge zu erklären.



*Abb. 64 und 65: Rheologische Untersuchungen am Gradientenblockcopolymer ( $n = 3$ ) (Ba 298) im Vergleich zum Blockcopolymer gleicher Zusammensetzung (Ba 300).*

##### PSt-*b*-P(St-*co*-BuA(80:20))-*b*-P(St-*co*-BuA(50:50))-*b*-P(St-*co*-BuA(30:70)) ( $n = 4$ )

Das Gradientenblockcopolymer ( $n = 4$ ) unterscheidet sich deutlich von dem in der Zusammensetzung identischen Diblockcopolymer (Ba 305, St : BuA 53 : 47) und dem

Gradientenblockcopolymer ( $n = 3$ ) (Abb. 66 und 67). Die durch DSC bestimmten Glasübergangstemperaturen lassen sich nur annähernd durch die rheometrischen Messungen bestätigen. Dies liegt daran, dass der Messbereich des Rheometers bei weniger als  $10\text{ °C}$  unterschritten wurde. Aus den  $\tan \delta$ -Messungen konnten zwei Glasübergangstemperaturen ( $T_{g1} = 80\text{ °C}$ ,  $T_{g2} < 15\text{ °C}$ ) bestimmt werden. Besonders deutlich tritt bei der rheometrischen Messung der Glasübergang bei  $\approx 80\text{ °C}$  in Erscheinung. Die Glasübergangstemperaturen entsprechen in etwa den Mischglasübergangstemperaturen des 1. und 2. Blockes (PSt-*b*-P(St-*co*-BuA(80:20))) und den des 3. und 4. Blockes (P(St-*co*-BuA(50:50))-*b*-P(St-*co*-BuA(30:70))) und bestätigten die differenzialkalorimetrischen Untersuchungen. Da bei dem Gradientenblockcopolymer ( $n = 4$ ) zwei Glasübergangstemperaturen auftreten, unterscheidet sich dieses deutlich von den synthetisierten Diblockcopolymeren.

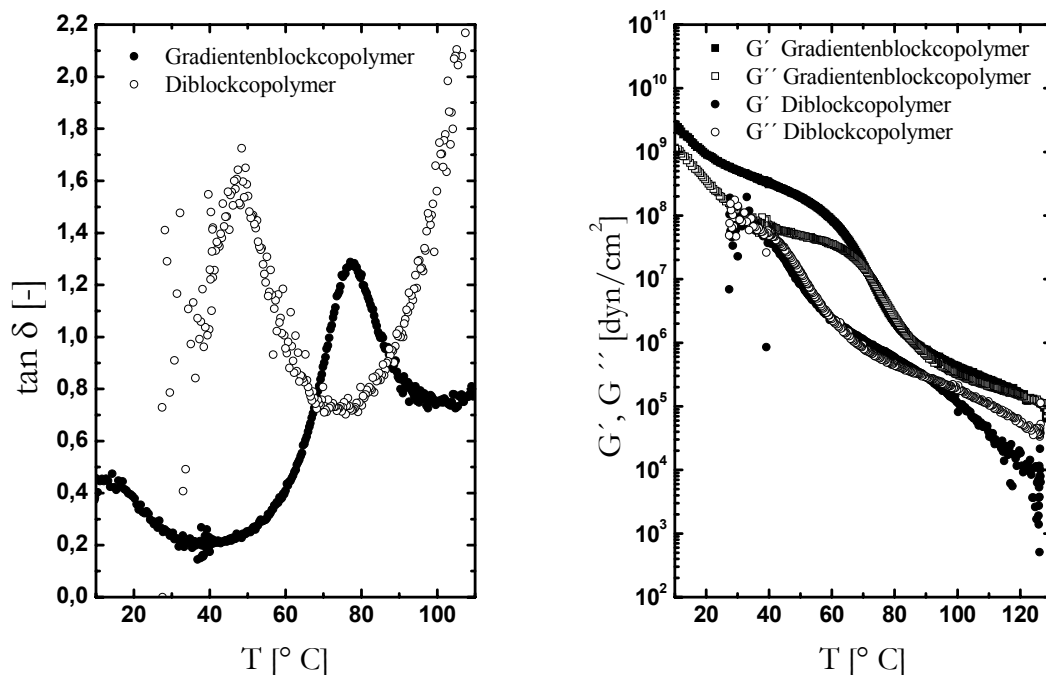


Abb. 66 und 67: Rheologische Untersuchungen des Gradientenblockcopolymer ( $n = 4$ ) (Ba 306) im Vergleich zum Diblockcopolymer (Ba 305).

#### 4.2.4.4 TEM-Untersuchungen

##### PSt-*b*-P(St-*co*-BuA(80:20))-*b*-P(St-*co*-BuA(50:50)) ( $n = 3$ )

Da vorherige Untersuchungen keinen Hinweis auf eine Mikrophasenseparation gegeben haben, wurde dieses Gradientenblockcopolymer nicht durch TEM untersucht.

**PSt-*b*-P(St-*co*-BuA(80:20))-*b*-P(St-*co*-BuA(50:50))-*b*-P(St-*co*-BuA(30:70)) (n = 4)**

Das Gradientenblockcopolymer (n = 4) wurde durch TEM auf eine Mikrophasenseparation untersucht. Obwohl die beiden gemessenen Glasübergangstemperaturen anscheinend der Kombination zweier Polymerblöcke zugeordnet werden konnten, war es nicht möglich, eine Mikrophasenseparation durch TEM-Messungen sichtbar zu machen.

Besonderheiten wurden bei der Herstellung des Films beobachtet. Während alle anderen Proben klar waren, war bei dem Gradientenblockcopolymer (n = 4) eine Trübung im Film zu erkennen. Dies deutet prinzipiell auf einen Blend hin, der durch den Verlust der Reaktionskontrolle entstanden sein könnte.

**4.2.5 Zusammenfassung**

Die TEMPO-kontrollierte radikalische Polymerisation eignet sich zur Synthese von Diblock-, Triblock- und Gradientenblockcopolymeren aus Styrol und BuA. Ausgehend von TEMPO-terminierten Polystyrolen konnten schrittweise Gradientenblockcopolymere aus Diblockcopolymeren hergestellt werden.

Untersuchungen an den Diblockcopolymeren haben deutlich gezeigt, dass es bei einer molaren Masse der Blockcopolymere über  $M_n = 40.000$  g/mol und niedrigen BuA-Gehalten von weniger als 20 mol% (Copolymerblock) nicht zur Mikrophasenseparation kommt. Bei Diblockcopolymeren mit hohen BuA-Anteilen von mehr als 50 mol% im Copolymerblock und zahlenmittleren Molmassen von über 50.000 g/mol können Mischphasenbildungen beobachtet werden.

Bei Triblockcopolymeren mit Blocklängen von 80.000 g/mol - 100.000 g/mol werden jeweils zwei Glasübergangstemperaturen gefunden, die nicht den entsprechenden Polymerblöcken zugewiesen werden können. Es handelt sich ebenfalls um Polymere, die noch keine scharfe Phasenseparation sondern eine Mischphasenbildung aufweisen.

Das Gradientenblockcopolymer (n = 3) mit einer molaren Masse von  $\approx 85.000$  g/mol verhält sich in den physikalischen Eigenschaften wie ein Diblockcopolymer identischer Zusammensetzung. Die Anzahl der Blöcke hat keinen Einfluss auf die Glasübergangstemperaturen. Das Gradientenblockcopolymer (n = 4) der molaren Masse von  $\approx 120.000$  g/mol unterscheidet sich deutlich von einem entsprechenden Diblockcopolymer und dem Gradientenblockcopolymer (n = 3). Die Glasübergangstemperaturen deuten darauf hin, dass eine Mikrophasenseparation nicht

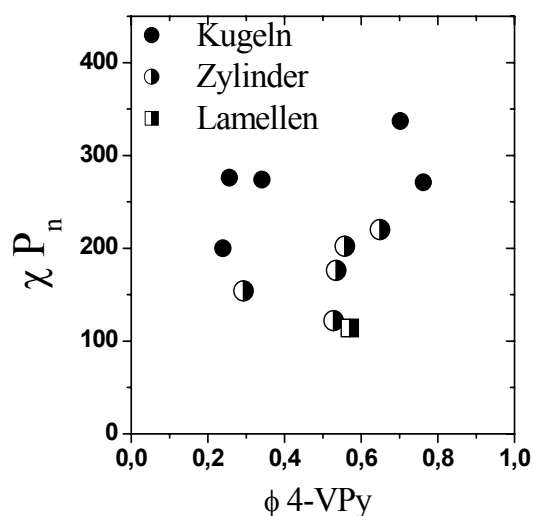


bei den einzelnen Blöcken, sondern annähernd in der Mitte des Polymers stattfindet. Obwohl die molare Masse des Gradientenblockcopolymers ( $n = 4$ ) über 120.000 g/mol liegt, konnte auch hier keine Mikrophasenseparation durch TEM-Untersuchungen nachgewiesen werden.

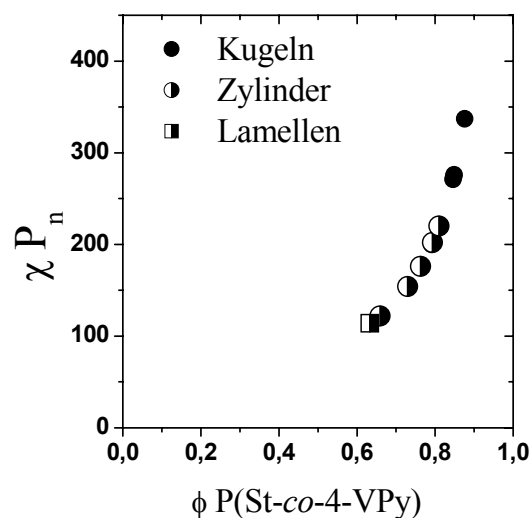
Generell ist festzustellen, dass Blockcopolymere des Typs A-AB schlechter als Blockcopolymere des Typs A-B phasenseparieren, da das Monomer A im Copolymerblock (AB) als Vermittler zum Block A fungieren kann.

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren vor allem durch die gewählte Blocklänge beeinflusst werden kann. Die Existenz mehrerer Glasübergangstemperaturen bei Diblockcopolymeren deutet auf eine Vermischung der reinen Polystyrolblöcke mit den Copolymerblöcken. Bei der Aufstellung eines Phasendiagramms von Diblockcopolymeren muss folglich beachtet werden, dass die Volumenbrüche des Blockcopolymers und nicht die Volumenbrüche des Comonomers bezogen auf das Volumen des gesamten Polymers zur Zuordnung der Mikrophasenstrukturen herangezogen werden, da es sonst zu einer Verfälschung des Phasendiagramms kommt. Dies kann nachfolgend am Beispiel des Phasendiagramms der Diblockcopolymere von Polystyrol-*b*-Styrol-*co*-4-Vinylpyridin<sup>127</sup> demonstriert werden.

BAUMANN<sup>127</sup> stellte ein Phasendiagramm durch Zuordnung des Volumenbruchs des Comonomers 4-Vinylpyridin bezogen auf das Volumen des gesamten Polymers auf. Die hieraus resultierende Anordnung der Strukturen entspricht nicht der Systematik (vgl. Abb. 68 mit Abb. 8). Oberhalb der Lamellenstruktur befinden sich Zylinder- und Kugelstrukturen, was nach der Theorie nicht möglich ist. Trägt man hingegen den Volumenbruch des Copolymerblockes P(St-*co*-4-VPy) im Phasendiagramm auf, so wird eine Phasengrenzlinie erkennbar (Abb. 69). Ebenso muss beachtet werden, dass ein Phasendiagramm des Diblockcopolymers A-AB nicht zwingend symmetrisch sein muss. Grund hierfür ist, dass der Flory-Huggins-Parameter nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Zusammensetzung, der Molmasse der Blockpolymere und somit auch von den unterschiedlichen Volumen der Blöcke abhängig ist. Daher kann es zu einer Verschiebung der Phasengrenzlinien kommen, woraus ein asymmetrisches Phasendiagramm resultiert.<sup>128,129</sup>



*Abb. 68: Phasendiagramm in Abhängigkeit vom Volumenbruch des 4-Vinylpyridins bezogen auf das Volumen des gesamten Polymers nach [127].*



*Abb. 69: Phasendiagramm in Abhängigkeit vom Volumenbruch des Copolymerblockes bezogen auf das Volumen des gesamten Polymers.*

### 4.3 Synthese von Kammpolymeren

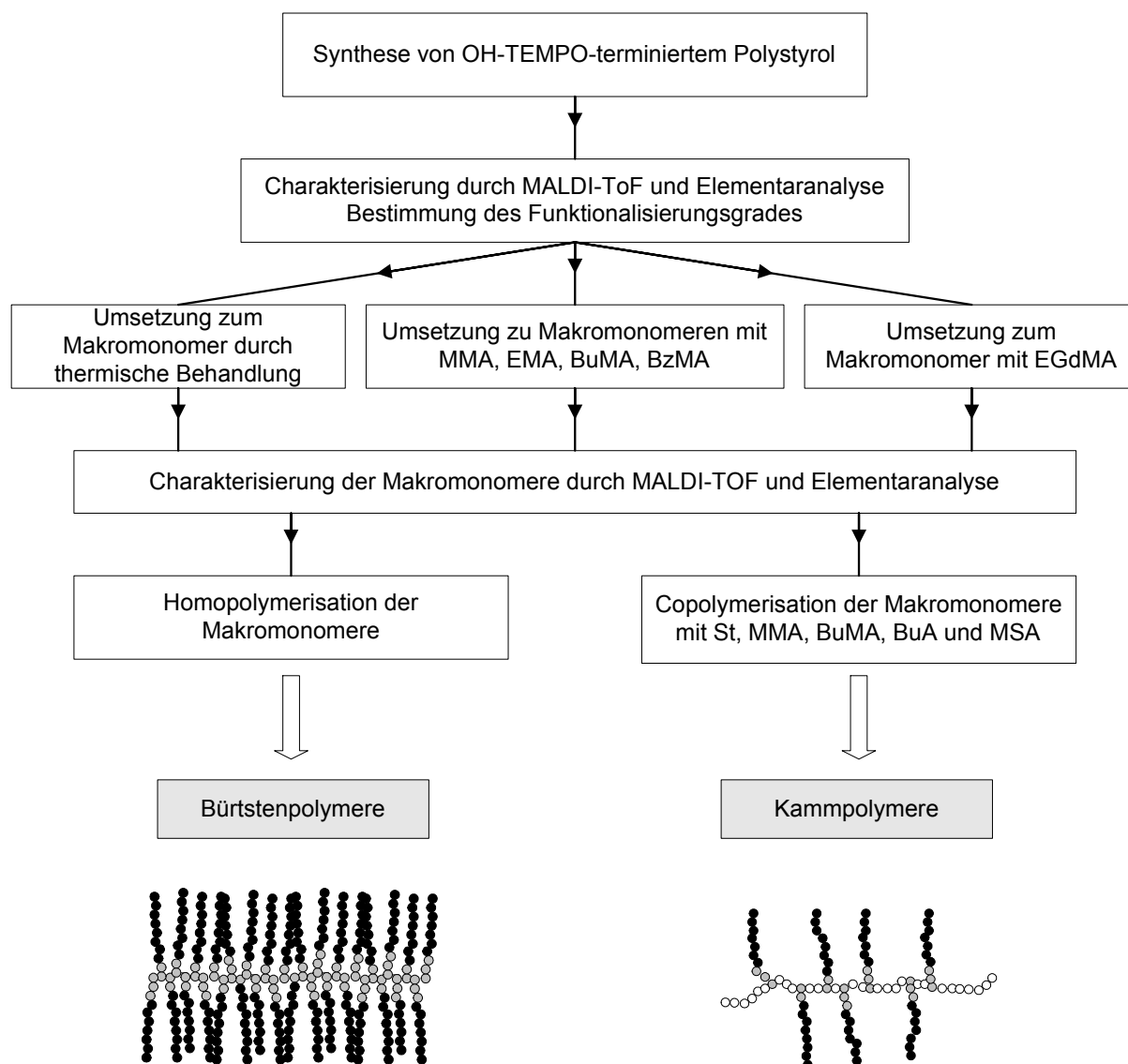
#### 4.3.1 Einleitung

Kamm- und Bürstenpolymere werden häufig über Makromonomere (MM) synthetisiert, die derzeit vorwiegend durch die Kombination der anionischen Polymerisation mit der Transformierungs- und/oder Terminierungsreaktion hergestellt werden. Die Synthese von MM durch *N*-Oxyl-kontrollierte Reaktionssynthesen ist derzeit nicht in der Literatur beschrieben.

In dieser Arbeit wurden ausgehend von OH-TEMPO-terminierten Polystyrolen MM synthetisiert, charakterisiert und polymerisiert (Abb. 70).

Zur Charakterisierung der MM wurde unter anderem die MALDI-ToF-Analyse herangezogen. Für die Darstellung von Bürstenpolymeren wurden MM zur Homopolymerisation eingesetzt, zur Synthese von Kammpolymeren wurden Copolymerisationen der MM mit MMA, Styrol, BuMA, BuA und MSA durchgeführt.

Ziel der Untersuchungen ist es, einen einfachen Zugang zu Kamm- und Bürstenpolymeren zu finden.



*Abb. 70: Vorgehensweise zur Synthese von MM durch die N-Oxyl-kontrollierte radikalische Polymerisation, deren Charakterisierung, Homo- und Copolymerisation.*

### 4.3.2 Synthese und Charakterisierung der Makroinitiatoren

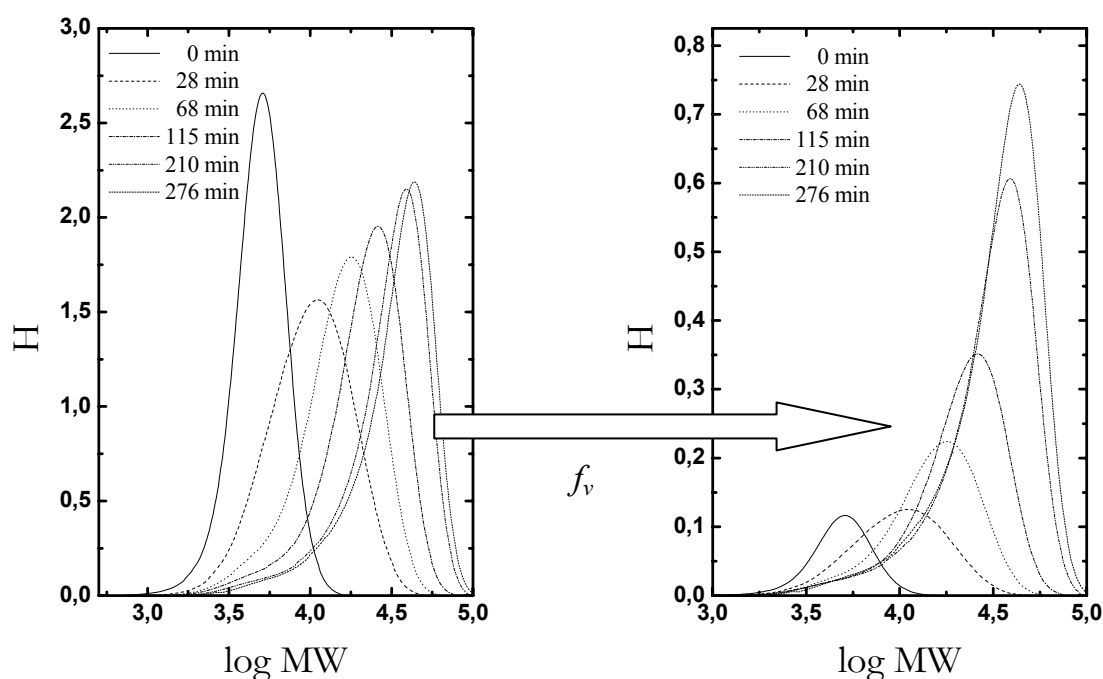
#### 4.3.2.1 Synthese der Makroinitiatoren

Bei der Herstellung der Makroinitiatoren aus Styrol, BPO und OH-TEMPO, bei denen der Reaktionsansatz auf 35 % Umsatz nach der Formel von BUTZ<sup>57</sup> berechnet wurde, waren besonders die extrem langen Induktionszeiten hinderlich. Auf Grund der hohen OH-TEMPO-Konzentrationen reichte bei diesen Versuchen die Vorreaktionsphase von 1 h bei 95 °C zur vollständigen Terminierung der Radikale nicht aus. Daher musste die Vorreaktionsphase bis zur vollständigen Entfärbung der Reaktionslösung auf mehrere Stunden ausgedehnt werden. Die Synthese der Makroinitiatoren wurde unter anderem aus diesem Grund später ausgehend von Styrol, AIBN und OH-TEMPO durchgeführt. Dies bietet den Vorteil des schlagartigen Zerfalls des AIBN schon

während des Aufheizens, der zum zeitgleichen Start aller Ketten mit sofortiger Terminierung der wachsenden Polymerketten führt. Bei der Synthese von Makroinitiatoren war auffällig, dass sich die Produkte mit einer Molmasse von ca. 2.000 g/mol nur sehr schwer aufarbeiten ließen. Die für weitere Untersuchungen synthetisierten Makroinitiatoren wiesen Molmassen zwischen 4.000 g/mol und 5.000 g/mol und Polydispersitäten von 1,1 bis 1,2 auf.

#### 4.3.2.2 Bestimmung des nicht funktionalisierten Anteils des Makroinitiators

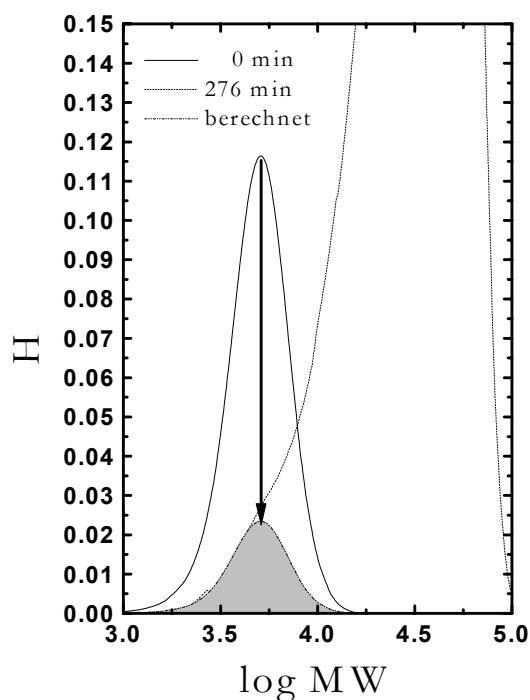
Zur Bestimmung des nicht mit OH-TEMPO funktionalisierten Anteils des Makroinitiators wird eine Styrolmakroinitiatorpolymerisation ( $[MI] = 8 \text{ mmol/L}$ ) bei  $125^\circ\text{C}$  in Masse durchgeführt. Die auf eins normierten Molmassenverteilungskurven der GPC-Messung werden auf die Gesamtmasse des Polymers der entnommenen Probenlösung bezogen. Aus der GPC-Messung des Styrolmakroinitiatorversuches (Abb. 71) erhält man so die auf den Umsatz bezogenen Molmassenverteilungskurven (Abb. 72).



*Abb. 70 und 71: Molmassenverteilungskurven der Makroinitiatorpolymerisation (Ba 273).*

Dies ermöglicht es, durch Integration der Molmassenverteilungskurven den nicht reagierten Anteil des Makroinitiators zu berechnen. Da eine Integration der Peakflächen bei bimodalen GPC-Messkurven durch visuelle Anpassung der nicht stark aufgetrennten Verteilungskurven problematisch ist, werden Differenzen der

Molmassenverteilungskurven vom nicht reagierten MM zum Eduktpeak gebildet. Die Differenzbildung wiederholt man unter Variation der Eduktkurve mit unterschiedlichen Faktoren zwischen null und einhundert. Quadriert man die Differenz der Molmassenverteilungskurven und trägt die Summe dieser Werte gegen die gewählten Faktoren der Eduktkurve auf, so folgt aus der graphischen Auftragung ein Minimum der Fehlerquadratsumme bei einem bestimmten Faktor. Dieser Wert ist proportional zum nicht reagierten Anteil des Makroinitiators. Bei dieser Auswertung muss zwingend darauf geachtet werden, dass die Bildung der Fehlerquadratsumme nur an dem Teil der Verteilungskurve erfolgt, der dem nicht reagierten Anteil des Makroinitiators entspricht. Dieser ist äquivalent mit dem niedermolekularen Bereich vom Minimum zum Maximum des Eduktpeaks (Abb. 72)



*Abb. 72: Berechnung des toten Anteils durch Integration der auf die Masse des Polymers normierten Peaks der Molmassenverteilungskurven.*

Für die durch das Minimum der Fehlerquadratkurve eingepasste Verteilungskurve resultiert ein Wert von ca. 18,6 % nicht reagierten Makroinitiators. Deutlich ist ein Tailing beim Wachstum der Ketten zu erkennen (Abb. 72). Hier handelt es sich um nicht funktionalisierten Makroinitiator. Da bei der Herstellung von größeren Mengen Makroinitiator kleiner Kettenlänge viel Initiator eingesetzt werden muss, verliert man

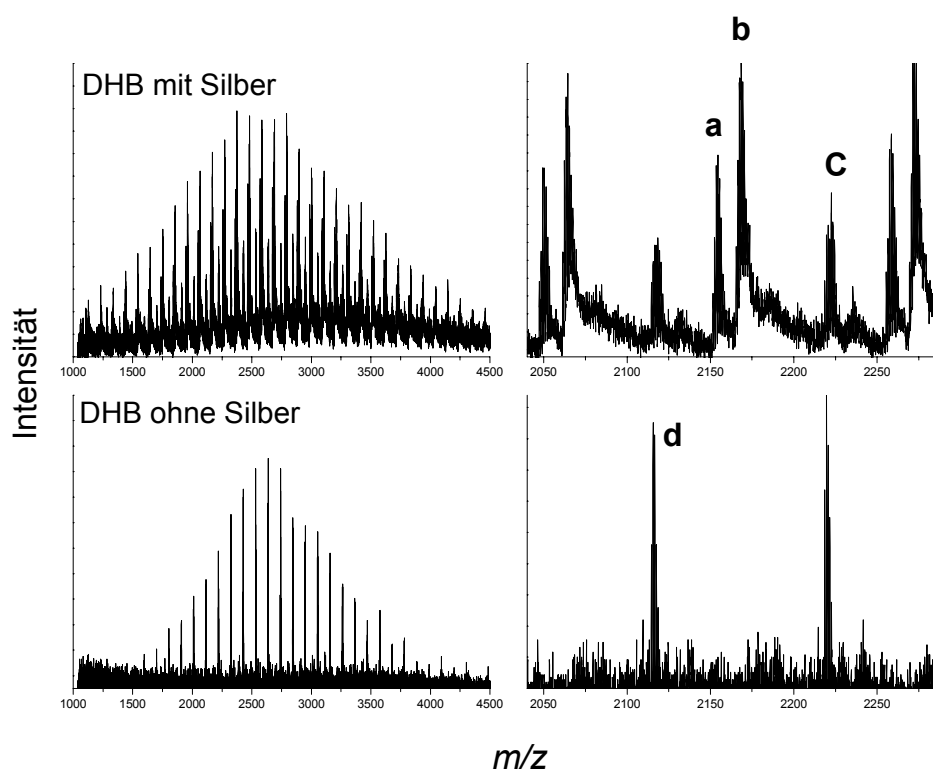
zu Beginn der Reaktion die Reaktionskontrolle, wodurch es zum Abbruch einiger Radikalketten kommen kann, bei dem nicht funktionalisiertes Polymer entsteht.

Eine weitere Möglichkeit die Terminierung des Polystyrols mit OH-TEMPO zu bestimmen, ist die elementaranalytische Bestimmung des Stickstoffgehalts. Es muss hier darauf hingewiesen werden, dass Kombinationsprodukte (IBN/PSt/IBN), die bei der Makroinitiatorherstellung entstehen, ebenfalls ein funktionalisiertes Polystyrol vortäuschen. Hieraus folgt, dass der wirkliche Wert von OH-TEMPO-terminiertem Polystyrol niedriger liegen muss, als durch die Elementaranalyse bestimmt wird. Die elementaranalytische Stickstoffbestimmung ergibt einen Wert von 14 % für den nicht funktionalisierten Anteil im Makroinitiator. Dieser Wert liegt deutlich unter dem aus den Molmassenverteilungskurven ermittelten Wert. Dies liegt an Abbruchreaktionen zu Beginn der Makroinitiatorherstellung, wodurch sich scheinbar der funktionalisierte Anteil erhöht. Ebenso führen Kombinationsabbrüche während der Styrolmakroinitiatorpolymerisation zu einer schlechteren Funktionalisierung, da Abbruchreaktionen nicht bei der Berechnung der Verteilungskurven berücksichtigt werden. Bezug nehmend auf die elementaranalytischen Ergebnisse kann gefolgert werden, dass es möglich ist, OH-TEMPO-terminierte Polystyrole durch erhöhte Einwaage des Polymers bis zu einer molaren Masse von ca. 4.000 g/mol zu charakterisieren.

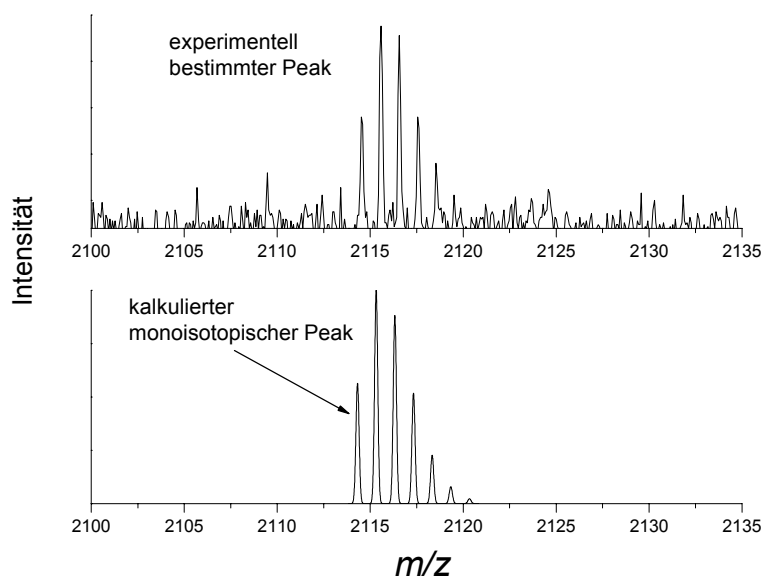
#### 4.3.2.3 Charakterisierung des Makroinitiators mit MALDI-ToF

Um optimale Versuchsbedingungen zur Charakterisierung des Makroinitiators zu finden, wurden unterschiedliche Matrices (vgl. S. 37) für die Messungen benutzt. Die besten Ergebnisse wurden analog BURGUIÈRE et al.<sup>130</sup> in DHB erzielt. Die MALDI-ToF-Spektren der Messungen des Makroinitiators in Dihydroxybenzoesäure mit und ohne Silber sind in Abbildung 73 dargestellt. Beide Messungen wurden unter identischen Bedingungen durchgeführt. Einzige Ausnahme ist die Anwesenheit von Silbertrifluoracetat. Betrachtet man die Polymerverteilung beider Messungen miteinander, so wird in Gegenwart von Silber eine breitere Verteilung gemessen als ohne Silber.

Zur Charakterisierung des Makroinitiators (DHB ohne Silber) vergleicht man das experimentell ermittelte Messsignal mit dem über die Software kalkulierten monoisotopischen Peak. Außer der genauen Zuordnung des Peaks gibt auch die Peakverteilung einen Aufschluss darüber, mit welchem Kation das Polymer ionisiert wurde (Abb. 74).



*Abb. 73: MALDI-ToF-Spektren eines OH-TEMPO-terminierten Polystyrols gemessen in DHB mit und ohne Silbertrifluoracetat.*



*Abb. 74: Vergleich des OH-TEMPO-terminierten Polystyrols mit dem kalkulierten monoisotopischen Peak (DHB ohne Silbertrifluoracetat).*

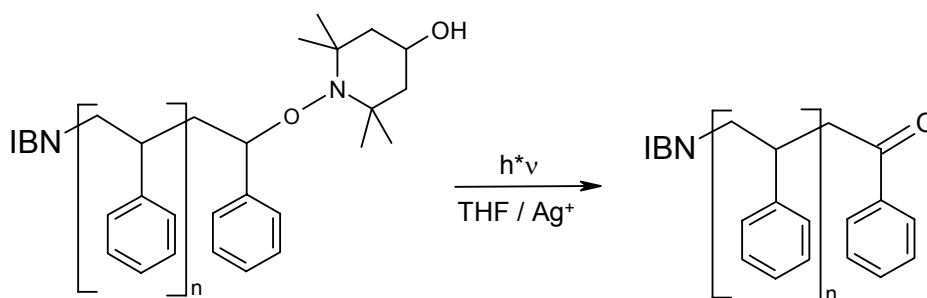
Der monoisotopische Peak stimmt genau mit dem experimentell bestimmten Peak überein. Es handelt sich folglich um das durch ein Wasserstoffkation ionisierte OH-TEMPO-terminierte Polystyrol.

Die Auswertung des mit Silber ionisierten Polymers ist wesentlich komplizierter, da drei unterschiedliche Peaks (a, b und c) interpretiert werden müssen. Gründe für die unterschiedlichen Spektren können die Zersetzung des Makroinitiators in Gegenwart von Silber während der Messung sein oder dass sich der Makroinitiator in Gegenwart von Silber nicht ionisieren lässt und nur Abbruchprodukte ohne OH-TEMPO aus der Synthesereaktion nachgewiesen werden können. Eine Zuordnung der einzelnen Peaks findet sich in Tabelle 15.

*Tab. 15: Berechnung der theoretischen Massen möglicher Polymerstrukturen und Zuordnung zu den experimentell ermittelten Peaks.*

Peak	exper. $m/z$	theor. $m/z$	Verbindung	$n$
a	2.151,4	2.151,1	(IBN/St/CH=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Ag <sup>+</sup>	18
b	2.165,3	2.165,1	(IBN/St/=CH <sub>2</sub> )Ag <sup>+</sup>	19
c	2.218,3	2.220,2	(IBN/St/IBN)Ag <sup>+</sup>	19
		2.220,2	(IBN/St/OH-TEMPO)Ag <sup>+</sup>	18

Peak c lässt sich nicht eindeutig zuordnen, da die Differenz zum berechneten Peak  $\approx 2$  H ist. Eine Unterscheidung beider Peaks ist ebenfalls nicht eindeutig möglich. Analog zu BURGUIÈRE et al.<sup>130</sup> wurde eine starke Intensität des Fragmentierungspeaks (b) des Styrols festgestellt. Wir ordneten dieses der Fragmentierung des Styrols unter MALDI-ToF-Bedingungen zu. Da dieses Phänomen nicht bei Polystyrol auftritt, ist eine Zersetzung des OH-TEMPO-terminierten Polystyrols unter MALDI-ToF-Bedingungen oder während der Probenvorbereitung wahrscheinlich. In Gegenwart von Silber und Sauerstoff wäre es möglich, dass OH-TEMPO-terminierte Polystyrole oxidiert werden können (Abb. 75).



*Abb. 75: Vorschlag zur Zersetzung des Makroinitiators unter MALDI-ToF-Bedingungen durch Oxidation.*



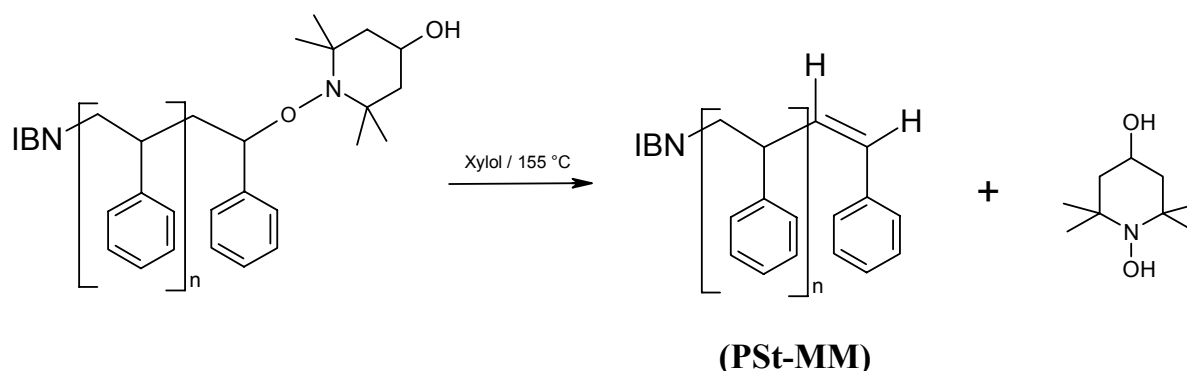
Da durch die Oxidation im System Silber verbraucht wird, können die Moleküle durch  $H^+$ -Ionen ionisiert werden. Die Peaks b und c lassen sich dann wie folgt zuordnen (Tab. 16).

*Tab. 16: Berechnung der theoretischen Massen möglicher Polymerstrukturen und Zuordnung zu den experimentell ermittelten Peaks.*

Peak	exper. $m/z$	theor. $m/z$	Verbindung	$n$
b	2.165,3	2.165,1	(IBN/St/=O) $H^+$	19
c	2.218,3	2.220,2	(IBN/St/OH-TEMPO) $H^+$	18

#### 4.3.3 Synthese und Charakterisierung der Makromonomere

Das PSt-MM ( $M_n = \approx 3.000 \text{ g/mol}$ ) wurde ausgehend von OH-TEMPO-terminiertem Polystyrol bei  $155^\circ\text{C}$  in Xylol hergestellt, die Reaktionszeit betrug 10 h und das MI : LM-Verhältnis 1 : 5. Während der Reaktion zersetzt sich das OH-TEMPO-terminierte Polystyrol nach folgendem Reaktionsschema (Abb. 76).



*Abb. 76: Reaktion zur Herstellung des Polystyrol-Makromonomers (PSt-MM).*

An Hand MALDI-ToF-analytischer Untersuchungen kann gezeigt werden, dass während der thermischen Behandlung nur die Doppelbindung gebildet wird (Abb. 77).

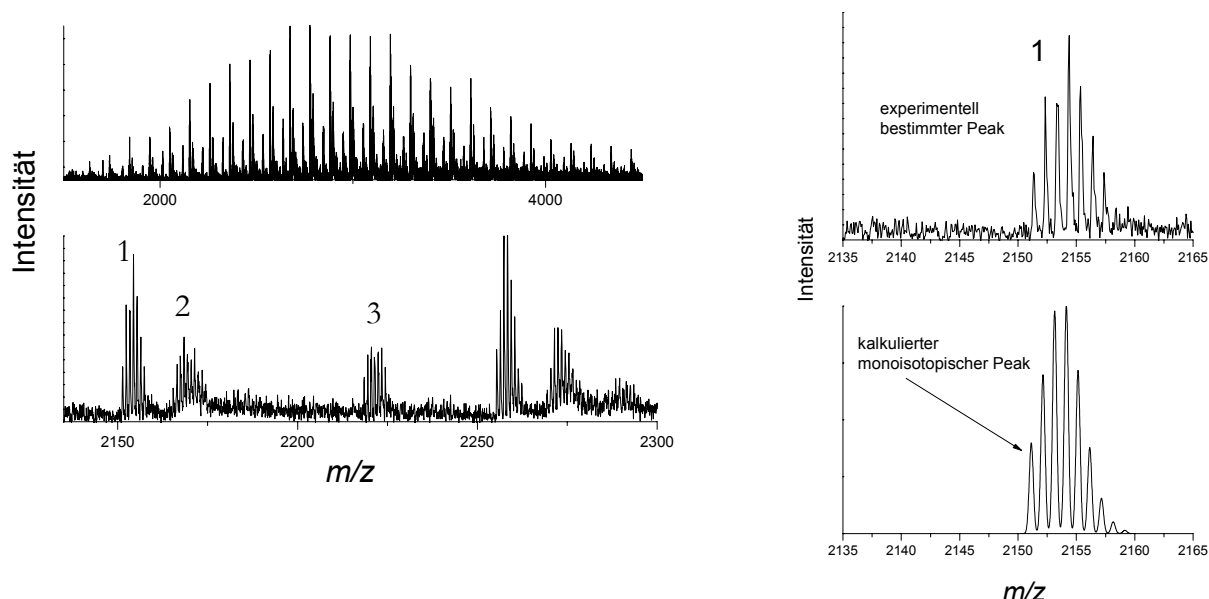


Abb. 77: MALDI-ToF-Spektren des PSt-MM in DHB mit Silbertrifluoracetat.

Der experimentelle monoisotopische Peak 1 ist identisch mit dem berechneten monoisotopischen Peak und kann der Doppelbindung des PSt-MM (Abb. 73) zugeordnet werden. Bei Peak 2 handelt es sich um das Fragmentierungsprodukt, welches unter MALDI-ToF-Bedingungen entsteht. Dieses Signal ist wesentlich geringer ausgeprägt als bei der MALDI-ToF-Analyse des OH-TEMPO-terminierten Polystyrols (vgl. Abb. 73). Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass der Fragmentierungspeak in Abbildung 73 durch die Zersetzung des Makroinitiators hervorgerufen wird. Peak 3 lässt sich dem Kombinationsprodukt IBN/St/IBN zuordnen (Tab. 17).

Tab. 17: Berechnung der theoretischen Massen möglicher Polymerstrukturen und Zuordnung zu den experimentell ermittelten Peaks.

Peak	exper. $m/z$	theor. $m/z$	Verbindung	$n$
a	2.151,4	2.151,1	(IBN/St/CH=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Ag <sup>+</sup>	18
b	2.165,3	2.165,1	(IBN/St/=CH <sub>2</sub> )Ag <sup>+</sup>	19
c	2.218,3	2.220,2	(IBN/St/IBN)Ag <sup>+</sup>	19

BURGUIÈRE et al.<sup>130</sup> untersuchten ausgehend von unimolekularen Initiatoren und Styrolmakroinitiatoren die kontrollierte radikalische Polymerisation von BuMA in Gegenwart von TEMPO. Sie konnten nachweisen, dass bei der Abbruchreaktion  $\omega$ -ungesättigte Polystyrol-*b*-*n*-butylmethacrylat-Polymere entstehen (Abb. 78).

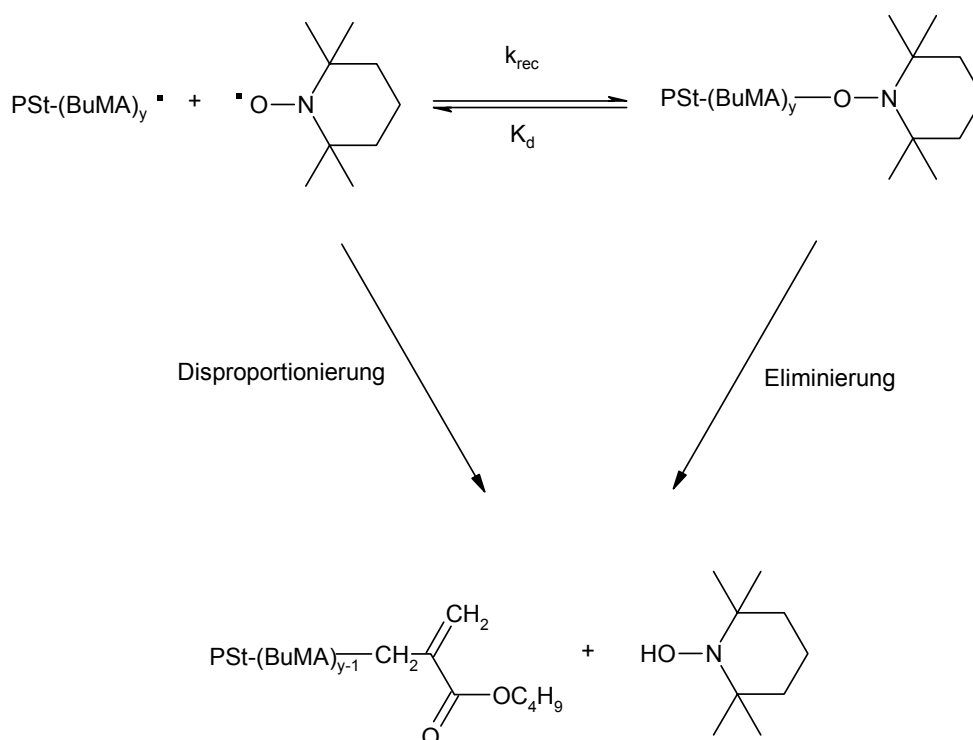
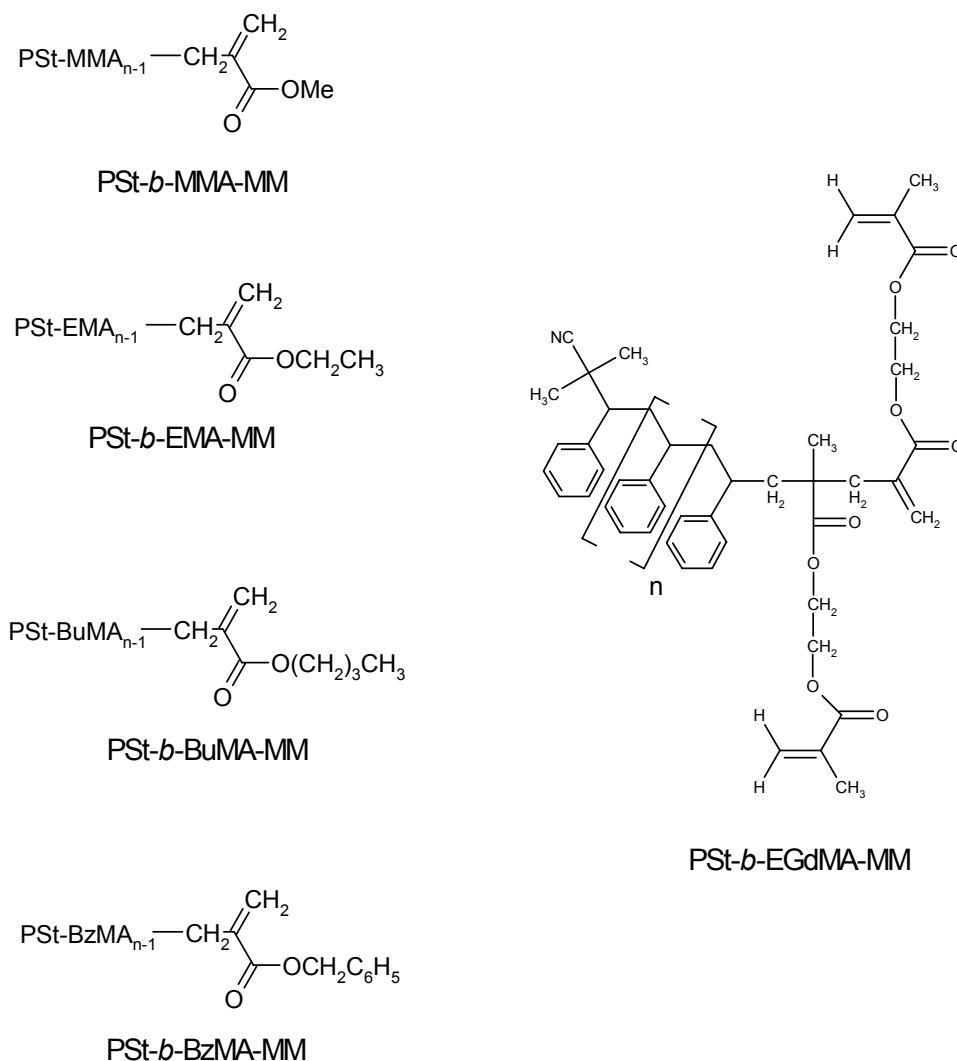


Abb. 78: Syntheseweg zu  $\omega$ -ungesättigten MM.

Einfacher durchführbar als anionische Polymerisationen mit anschließender Terminierung und/oder Transformierung eignet sich diese Reaktion zur Herstellung unterschiedlicher Polystyrol-*b*-methacrylat-MM. In dieser Arbeit wird untersucht, ob sich die von BURGUIÈRE et al.<sup>130</sup> mittels MALDI-ToF untersuchte Abbruchreaktion auf andere monofunktionelle Methacrylate (MMA, EMA, BzMA) und auf das bifunktionelle EGdMA übertragen lässt und ob die hergestellten MM sich zur Homo- und Copolymerisation eignen. Die Abbruchreaktionen der Makroinitiatoren mit den verschiedenen Methacrylaten wurde bei 125 °C in Gegenwart von 5 mmol/L OH-TEMPO in Masse durchgeführt. Dabei entstehen die in Abbildung 79 dargestellten MM.

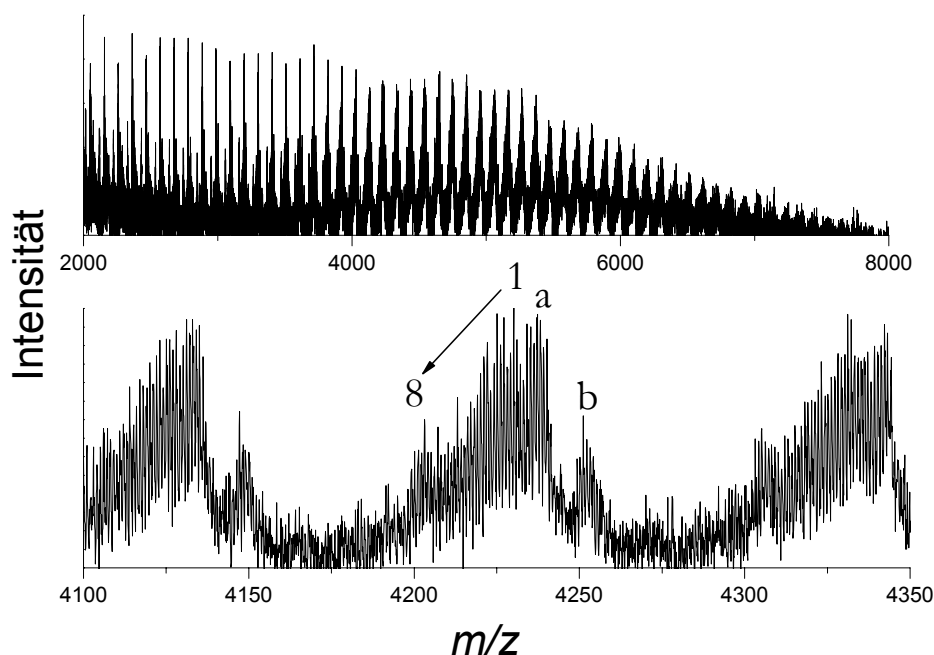


**Abb. 79:** Synthetisierte MM: PSt-*b*-MMA-MM (Polystyrol-Methylmethacrylatmakromonomer), PSt-*b*-EMA-MM (Polystyrol-Ethylmethacrylatmakromonomer), PSt-*b*-BuMA-MM (Polystyrol-Butylmethacrylatmakromonomer), PSt-*b*-BzMA-MM (Polystyrol-Benzylmethacrylatmakromonomer), PSt-*b*-EGdMA-MM (Polystyrol-Ethylenglykoldimethacrylatmakromonomer).

Die MM wurden durch MALDI-ToF untersucht. Von den MM PSt-*b*-EMA-MM, PSt-*b*-BuMA-MM und PSt-*b*-BzMA-MM konnten trotz zahlreicher Variationen der Messbedingungen keine Produkte charakterisiert werden, da diese durch die Messung nicht von der Grundlinie des Spektrums aufgelöst werden konnten.

Im Fall des PSt-*b*-MMA-MM treten im Spektrum eine Vielzahl von sich überlagernden Peaks auf. Da es sich bei dem MM um ein Blockcopolymer handelt, ist für das Polymer nicht mehr die sich wiederholende Einheit eines Monomers (im Fall von Polystyrol  $m/z = 104,15 \text{ g/mol}$ ), sondern die Differenz beider Monomere des Blockcopolymers ( $\text{PSt-}b\text{-MMA-MM} \Rightarrow (104,15 \text{ g/mol} - 100,12 \text{ g/mol}) = 4,013 \text{ g/mol}$ )

charakteristisch. Für das PSt-*b*-MMA-MM enthält man folglich ein sehr komplexes Spektrum (Abb. 80).



*Abb. 80: MALDI-ToF-Spektren des PSt-*b*-MMA-MM in DHB mit Silbertrifluoracetat*

Eine Zuordnung der monoisotopischen Peaks ist nicht möglich, und es kann keine Aussage zur Endfunktionalisierung getroffen werden. Lediglich die Anzahl der eingebauten MMA-Einheiten lässt sich annähernd bestimmen (Tab. 18).

*Tab. 18: Bestimmung der Anzahl eingebauter MMA-Einheiten durch die MALDI-ToF-Analyse.*

Peak	Struktur	$n_{MMA}$	$n_{Styrol}$	theor. $m/z$ [g/mol]
1	(IBN/St/MMA)Ag <sup>+</sup>	1	38	4.229,4
2	(IBN/St/MMA)Ag <sup>+</sup>	2	37	4.225,4
3	(IBN/St/MMA)Ag <sup>+</sup>	3	36	4.221,4
4	(IBN/St/MMA)Ag <sup>+</sup>	4	35	4.217,3
5	(IBN/St/MMA)Ag <sup>+</sup>	5	34	4.213,3
6	(IBN/St/MMA)Ag <sup>+</sup>	6	33	4.209,3
7	(IBN/St/MMA)Ag <sup>+</sup>	7	32	4.205,3
8	(IBN/St/MMA)Ag <sup>+</sup>	8	31	4.201,3

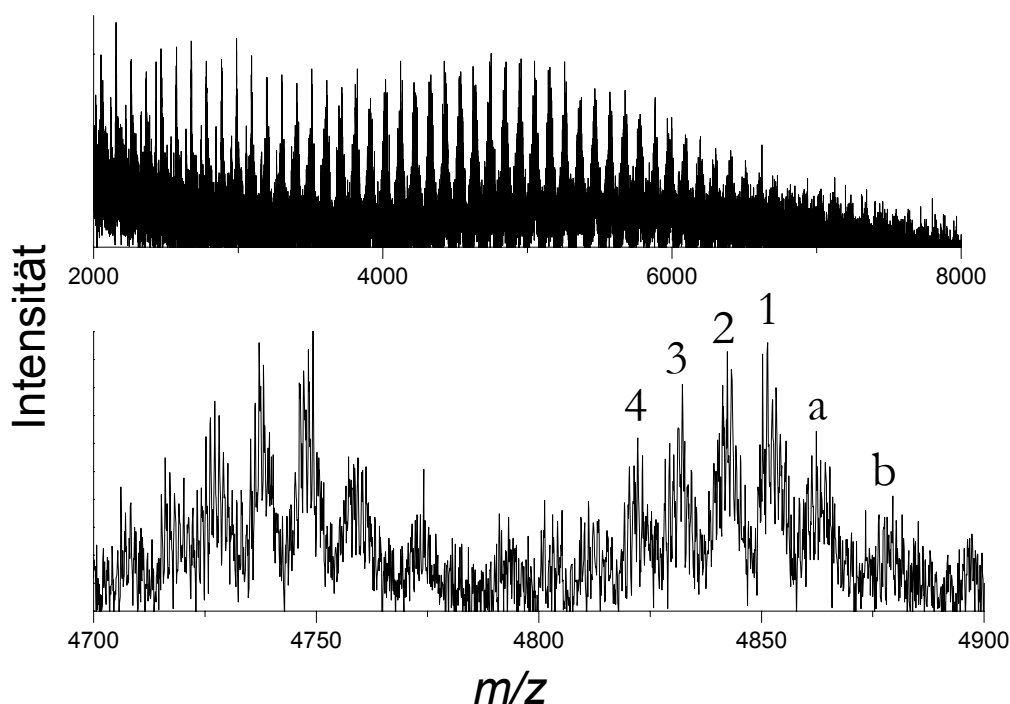
Durch unvollständige Terminierung des Polystyrols ist bei der Synthese der MM immer nicht funktionalisiertes Polystyrol anwesend. Dieses und das Fragmen-

tierungsprodukt, welches unter MALDI-ToF-Bedingungen entsteht, lassen sich ebenfalls im Spektrum nachweisen (Peak a und b in Abb. 80) (Tab. 19).

*Tab. 19: Zuordnung der Peaks a und b zum Polystyrol und dessen Fragmentierungsprodukt.*

Peak	Struktur	$n_{MMA}$	$n_{Styrol}$	exper. $m/z$ [g/mol]	theor. $m/z$ [g/mol]
a	$(IBN/St/CH=CH-C_6H_5)Ag^+$	0	38	4.233	4.233,4
b	$(IBN/St/=CH_2)Ag^+$	0	39	4.248	4.246,4

Das MM PSt-*b*-EGdMA-MM konnte von der Grundlinie ebenfalls nur ungenügend aufgelöst werden. Die sich in diesem Spektrum wiederholende Einheit (PSt-*b*-EGdMA-MM  $\Rightarrow (2 \cdot 104,15 \text{ g/mol} - 198,1 \text{ g/mol}) = 10,2 \text{ g/mol}$ ) ist allerdings noch gut zu identifizieren (Abb. 81). Die Zuordnung der Peaks findet sich in Tabelle 20.



*Abb. 81: MALDI-ToF-Spektren des PSt-*b*-EGdMA-MM in DHB mit Silbertrifluoracetat.*

*Tab. 20: Bestimmung der Anzahl eingebauter EGdMA-Einheiten durch die MALDI-ToF-Analyse.*

Peak	Struktur	$n_{EGdMA}$	$n_{Styrol}$	exper. $m/z$ [g/mol]	theor. $m/z$ [g/mol]
1	(IBN/St/EGdMA)Ag <sup>+</sup>	1	38	4.849	4.847,7
2	(IBN/St/EGdMA)Ag <sup>+</sup>	2	37	4.838	4.837,7
3	(IBN/St/EGdMA)Ag <sup>+</sup>	3	36	4.828	4.827,7
4	(IBN/St/EGdMA)Ag <sup>+</sup>	4	35	4.818	4.817,6

Analog zum Spektrum von PSt-*b*-MMA-MM (Abb. 80) finden sich hier ebenfalls die Homopolystyrolprodukte (Peak a und b) (Tab. 21).

*Tab. 21: Zuordnung der Peaks a und b zum Polystyrol und dessen Fragmentierungsprodukt.*

Peak	Struktur	$n_{EGdMA}$	$n_{Styrol}$	exper. $m/z$ [g/mol]	theor. $m/z$ [g/mol]
a	(IBN/St/CH=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Ag <sup>+</sup>	0	44	4.858	4.856,8
b	(IBN/St/=CH <sub>2</sub> )Ag <sup>+</sup>	0	45	4.872	4.870,8

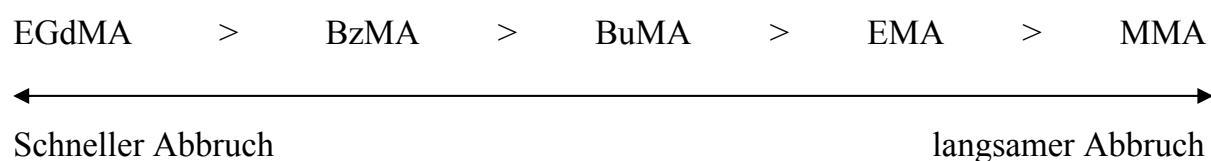
Die Anzahl der MMA-Einheiten kann ebenso durch die elementaranalytische Sauerstoffanalyse ermittelt werden. Hierbei handelt es sich allerdings nur um Richtwerte, da die Messungenauigkeit bei geringen Sauerstoffgehalten und großen Polymeren stark zunimmt. Die GPC- und elementaranalytischen Daten sind in Tabelle 22 dargestellt.

*Tab. 22: Bestimmung der Anzahl eingebauter MMA-Einheiten durch die Sauerstoffanalyse.*

Versuch	MM	$M_n$ [g/mol]	O-Gehalt [%]	$n_{Monomer}$
Ba 230	PSt- <i>b</i> -MMA-MM	5.867	3,5	≈ 6,5
Ba 178	PSt- <i>b</i> -EMA-MM	5.824	2,3	≈ 4,2
Ba 176	PSt- <i>b</i> -BuMA-MM	5.549	2,1	≈ 3,6
Ba 231	PSt- <i>b</i> -BzMA-MM	5.560	1,6	≈ 2,8
Ba 274	PSt- <i>b</i> -EGdMA-MM	4.558	3,7	≈ 2,6

BURGUIÈRE et al.<sup>130</sup> konnten zeigen, dass der Abbruch der *N*-Oxyl-kontrollierten radikalischen Polymerisation von BuMA umso schneller erfolgt, je höher die Konzentration an TEMPO ist. Aus den in dieser Arbeit ermittelten Daten der Sauerstoffanalyse und der MALDI-ToF-Analyse kann gefolgert werden, dass der Abbruch umso schneller erfolgt, je langkettiger der verwendete Ester ist. Bei der

Synthese des PSt-*b*-MMA-MM wurden nach Berechnung der Elementaranalyse im Mittel 6,5 MMA-Einheiten eingebaut (im MALDI-ToF-Spektrum waren Polymere mit 1 bis 8 MMA-Einheiten vertreten) und im Fall des PSt-*b*-EGdMA-MM wurden im Mittel 2,6 Einheiten EGdMA-Einheiten eingebaut (im MALDI-ToF-Spektrum waren Polymere mit 1 bis 4 EGdMA-Einheiten vertreten). Wie schnell der Disproportionierungsabbruch stattfindet, wird somit sowohl von der OH-TEMPO-Konzentration als auch von der Größe des Methacrylats beeinflusst und scheint umso schneller zu erfolgen, je höher die OH-TEMPO-Konzentration gewählt wird und je größer das verwendete Methacrylat ist.



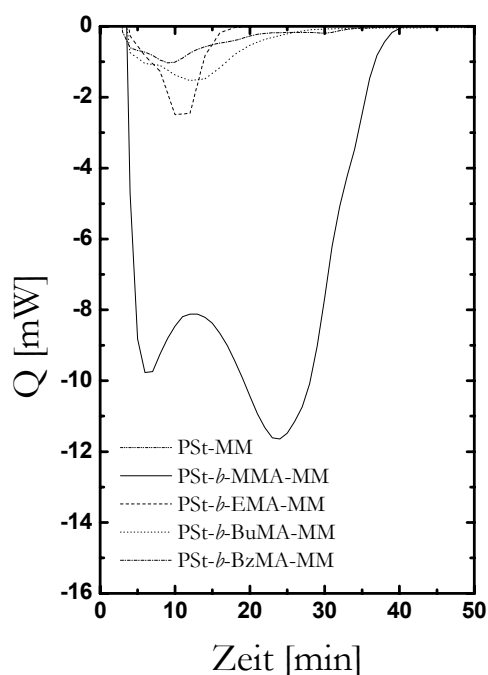
#### 4.3.4 Polymerisation der Makromonomere PSt-MM, PSt-*b*-MMA-MM, PSt-*b*-EMA-MM, PSt-*b*-BuMA-MM und PSt-*b*-BzMA-MM

##### 4.3.4.1 Homopolymerisation

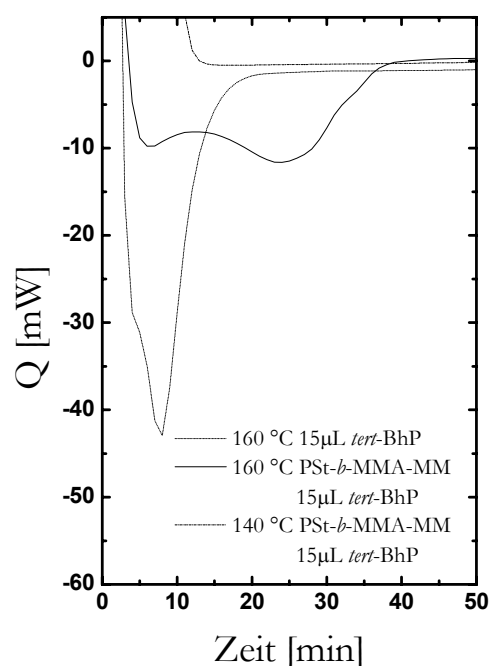
Erste Polymerisationsversuche wurden konzentrationsabhängig (bis 30 ma%) mit den MM PSt-MM und PSt-*b*-BuMA-MM bei 100 °C in Toluol in Gegenwart von 16,2 mmol/L BPO durchgeführt (Versuche Ba 124 - 129 und Ba 132 - 137). Analog wurden Homopolymerisationsversuche der MM PSt-MM, PSt-*b*-EMA-MM und PSt-*b*-BuMA-MM bei 150 °C in Anisol mit 22,2 mmol/L DCP durchgeführt (Versuche Ba 180 - 186, Ba 200 - 208 und Ba 210 - 217). Unter diesen gewählten Bedingungen konnten keine Homopolymerisationsprodukte nachgewiesen werden.

Zur genaueren Untersuchung der Polymerisationsfähigkeit der MM wurden differenzialkalorimetrische Untersuchungen durchgeführt (Abb. 82 und 83). Diese bieten den Vorteil, dass schon geringe exotherme Reaktionen detektiert werden können. Hierzu wurden die MM PSt-*b*-MMA-MM, PSt-*b*-EMA-MM, PSt-*b*-BuMA-MM und PSt-*b*-BzMA-MM (je 5 mg) in der DSC unter Verwendung von Hochdruck-tiegeln bei 160 °C unter Zugabe von 5 mg *tert*-BhP und 15 µL Toluol zur Reaktion gebracht. Aus den differenzialkalorimetrischen Untersuchungen kann gefolgert werden, dass eine Homopolymerisation der MM unter hohen Temperaturen und hohen Initiatorkonzentrationen erfolgt ist.



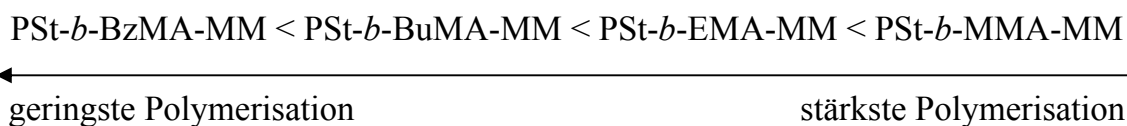


*Abb. 82: Differenzialkalorimetrische Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten der MM [5 mg] in 15 µL Toluol mit *tert*-BhP (Versuche Ba 234, 237, 239 – 241,  $T = 160\text{ °C}$ ).*



*Abb. 83: Differenzialkalorimetrische Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten des PSt-b-MMA-MM bei 140 °C und 160 °C im Vergleich zu 15 µL Toluol mit dem Initiator *tert*-BhP (Versuche Ba 234 - 236).*

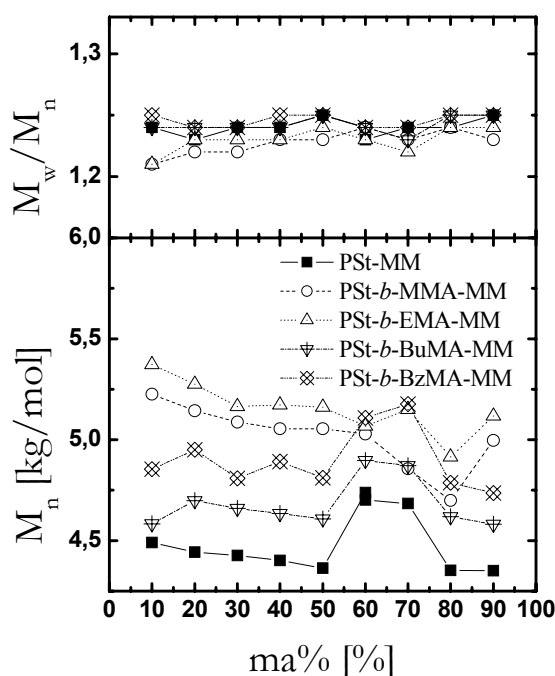
Ein Vergleich der Messsignale verdeutlicht die Unterschiede in der Polymerisationsfähigkeit der MM. Das PSt-MM geht anscheinend keine Homopolymerisation ein, wohingegen das PSt-*b*-MMA-MM die stärkste exotherme Detektion aufzeigt. Bei isothermen Messungen von Polymerisationsreaktionen ist die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation proportional der Stufenhöhe des Messsignals. Da sich die MM vor allem in der Größe der Estergruppen unterscheiden, kann aus diesen Untersuchungen gefolgert werden, dass mit einer Vergrößerung der Estergruppe des MM die Homopolymerisation langsamer verläuft. Somit lässt sich eine Reihenfolge für die Polymerisationsfähigkeit der MM aufstellen:



Zur Bestätigung, dass es sich bei den Versuchen bei 160 °C um Polymerisationen der MM und nicht nur um die Zerfallsreaktion des Initiators handelt, wurde der reine Initiator unter identischen Bedingungen untersucht. Die Messkurve ist im Vergleich zu

den temperaturabhängigen Messungen in Abbildung 83 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass es sich um eine Polymerisation des PSt-*b*-MMA-MM gehandelt hat. Weitergehende Untersuchungen am PSt-*b*-MMA-MM bei 140 °C zeigen, dass es bei dieser Temperatur zu keiner Homopolymerisation gekommen ist.

Von TSUKAHARA et al.<sup>99</sup> durchgeführte Experimente haben gezeigt, dass die Homopolymerisation von MM nur bei hohen MM-Konzentrationen in Lösung möglich ist. Hierzu wurden Homopolymerisationsversuche im Bereich von 10 ma% bis 90 ma% bei 60 °C in Toluol mit den MM PSt-MM, PSt-*b*-MMA-MM, PSt-*b*-EMA-MM, PSt-*b*-BuMA-MM und PSt-*b*-BzMA-MM durchgeführt. Die experimentell ermittelten Daten zur Homopolymerisation sind in Abb. 84 dargestellt.

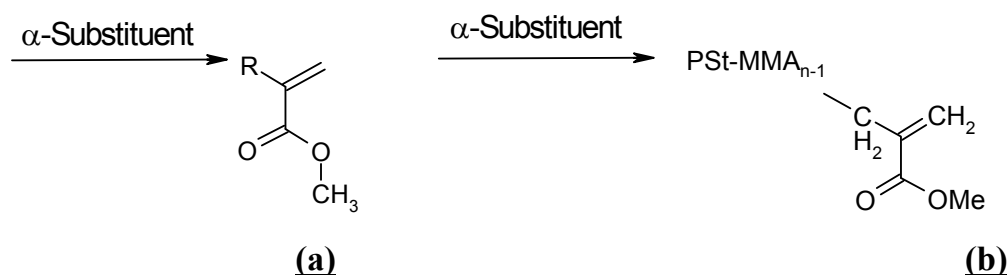


*Abb. 84: Konzentrationsabhängige Homopolymerisationsversuche der MM PSt-MM, PSt-*b*-MMA-MM, PSt-*b*-EMA-MM, PSt-*b*-BuMA-MM und PSt-*b*-BzMA-MM bei 60 °C mit 16,2 mmol/L AIBN in Toluol (Versuche Ba 358 – 362,  $t = 7$  Tage).*

Aus den Diagrammen folgt, dass die molaren Massen der Produkte nahezu konstant geblieben und identisch mit denen der Edukte sind. Bei sehr geringen Umsätzen der MM werden die zahlenmittleren Molmassen allerdings nur wenig von Homopolymerisationsprodukten beeinflusst. Ob es zu einer Polymerisation gekommen ist, kann auf Grund der Polydispersitäten beurteilt werden. Diese sind ebenso nahezu konstant geblieben. Dies lässt den Schluss zu, dass es zu keiner Homopolymerisation der MM

unter den gewählten Bedingungen gekommen ist. Die monomodalen Molmassenverteilungskurven bestätigen dieses Ergebnis.

Aus diesen Versuchen kann gefolgert werden, dass Methacrylatmakromonomere nur unter drastischen Bedingungen homopolymerisiert werden können. Unter den üblichen Versuchsbedingungen von 60 °C, 16,2 mmol/L AIBN in Toluol ist es nicht möglich, Homopolymere der Methacrylatmakromonomere zu erzeugen. Dies steht im Einklang zu den Ergebnissen von YAMADA und KOBATAKE<sup>101</sup>, die  $\alpha$ -substituierte Methacrylate auf die Fähigkeit zur Homopolymerisation untersucht haben. Aus deren Ergebnissen folgt, dass mit steigender Größe des  $\alpha$ -Substituenten  $k_p$  kleiner wird. Da die hier hergestellten MM einen sehr großen  $\alpha$ -Substituenten besitzen, macht dies eine Homopolymerisation unwahrscheinlich (Abb. 85).



*Abb. 85: Vergleich der von YAMADA und KOBATAKE<sup>101</sup> zur Homopolymerisation untersuchten MM **(a)** (vgl. Abschnitt 2.8.2) mit dem aus der Disproportionierungsreaktion dargestellten MM PSt-*b*-MMA-MM **(b)**.*

#### 4.3.4.2 Copolymerisation

Prinzipiell können die hergestellten MM radikalisch oder auch kontrolliert radikalisch copolymerisiert werden. Für die radikalische Copolymerisation der MM wurden die Comonomere MMA, BuMA, BuA, Styrol und MSA ausgewählt.

Die Copolymerisation der MM mit MMA, BuMA und BuA bieten den Vorteil, dass das Polymerrückgrat nahezu komplett aus den Acrylatmonomeren aufgebaut ist, während die Seitenketten aus Styrol bestehen. Durch diese Reaktion würde es gelingen, die physikalischen Eigenschaften der Polymere von PMMA, PBuMA, PBuA und PSt in Kammpolymeren zu kombinieren. Bei dieser Polymerisation werden zwischen den Seitenketten des Kammpolymeres immer mehrere Einheiten des Comonomers eingebaut.

Styrol als Comonomer bietet den Vorteil, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu BuA, BuMA und MMA wesentlich niedriger ist. Hierdurch erlangen die

MM mehr Zeit, sich in die Polymerkette einzubauen, wodurch der MM-Umsatz gesteigert werden könnte.

MSA bietet den Vorteil, dass dieses Comonomer selbst kein Homopolymer bildet. Folglich können nur streng alternierende Polymere gebildet werden und es besteht so die Möglichkeit, sehr dichte Kammpolymere zu synthetisieren.

### **Copolymerisation mit MMA**

Zur Charakterisierung der Homopolymerisationsprodukte über die Molmassenverteilungskurven werden Doppeldetektionen (UV und RI) während der GPC-Messung durchgeführt. Die UV-Detektion zeigt nur die Polymerketten im Signal, die Styrol enthalten, während die RI-Detektion alle Signale (Methacrylate und Styrol) detektieren. Hierdurch ist es einerseits möglich den Gesamtreaktionsverlauf, andererseits auch den Anteil der reagierten MM zu charakterisieren. Letzteres beruht darauf, dass die Masse von Styrol in diesem Reaktionssystem konstant bleibt. Das resultierende UV-Signal sollte also bei erfolgreicher Copolymerisation ein Intensitätssignal im höheren Molmassenbereich aufweisen. Da die Gesamtmasse des Styrols konstant bleibt, können die Molmassenverteilungskurven der UV-Detektion direkt zur Integration herangezogen werden. Die MM (20 mmol/L) wurden bei 70 °C in Gegenwart von 16,2 mmol/L AIBN mit MMA (in Masse) copolymerisiert (Abb. 86 und 87).

Das Umsatz-Zeit-Verhalten ist bei den eingesetzten MM nahezu identisch. Die zahlenmittleren Molmassen steigen linear mit dem Umsatz an. Die hohen Polydispersitäten von 5 bis 6 zeigen jedoch deutlich, dass die Reaktion radikalisch verlaufen sein muss. Der lineare Anstieg der Molmasse in Abhängigkeit des Umsatzes wird durch die Anwesenheit nicht reagierter MM vorgetäuscht. Beispielhaft für die synthetisierten MM (PSt-*b*-MMA-MM, PSt-*b*-EMA-MM und PSt-*b*-BzMA-MM) sind die Molmassenverteilungskurven der RI- und UV-Detektion der Copolymerisation des PSt-*b*-BuMA-MM mit MMA in Abbildung 88 und 89 dargestellt.

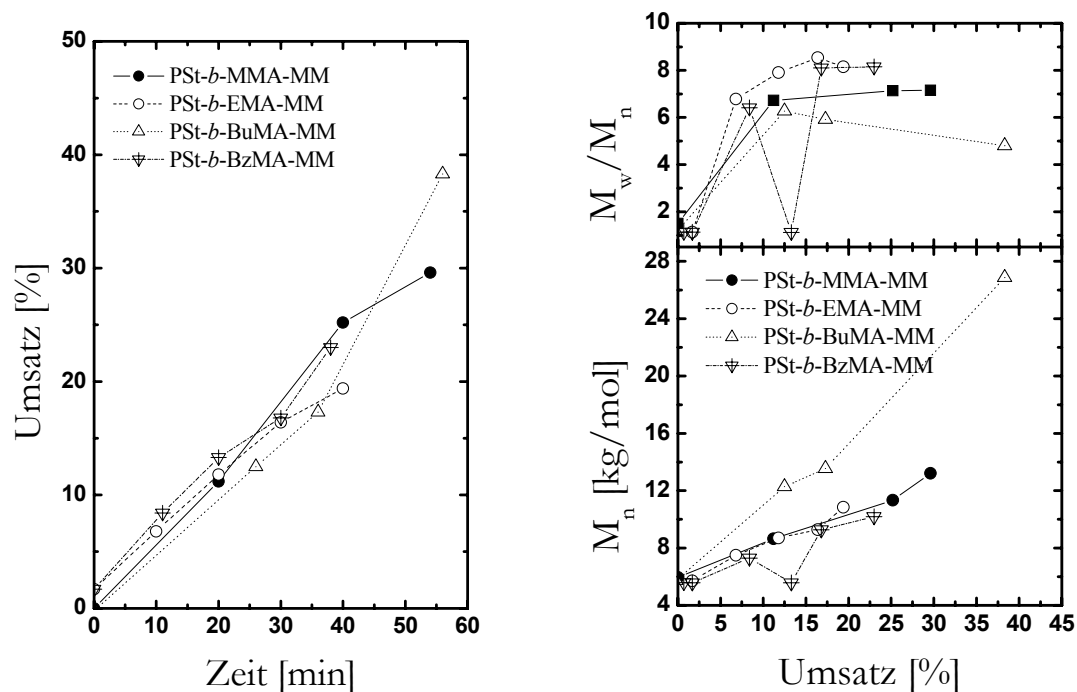


Abb. 86 und 87: Radikalische Polymerisation der MM mit MMA (Versuche Ba 271, 284 - 286).

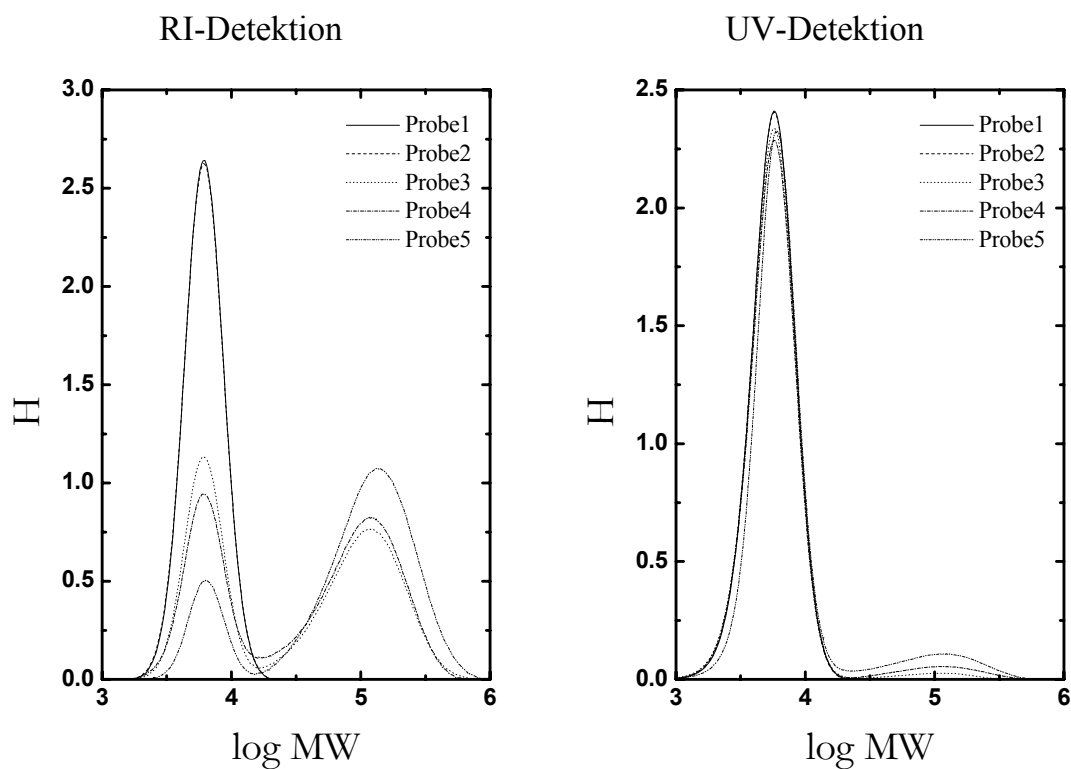
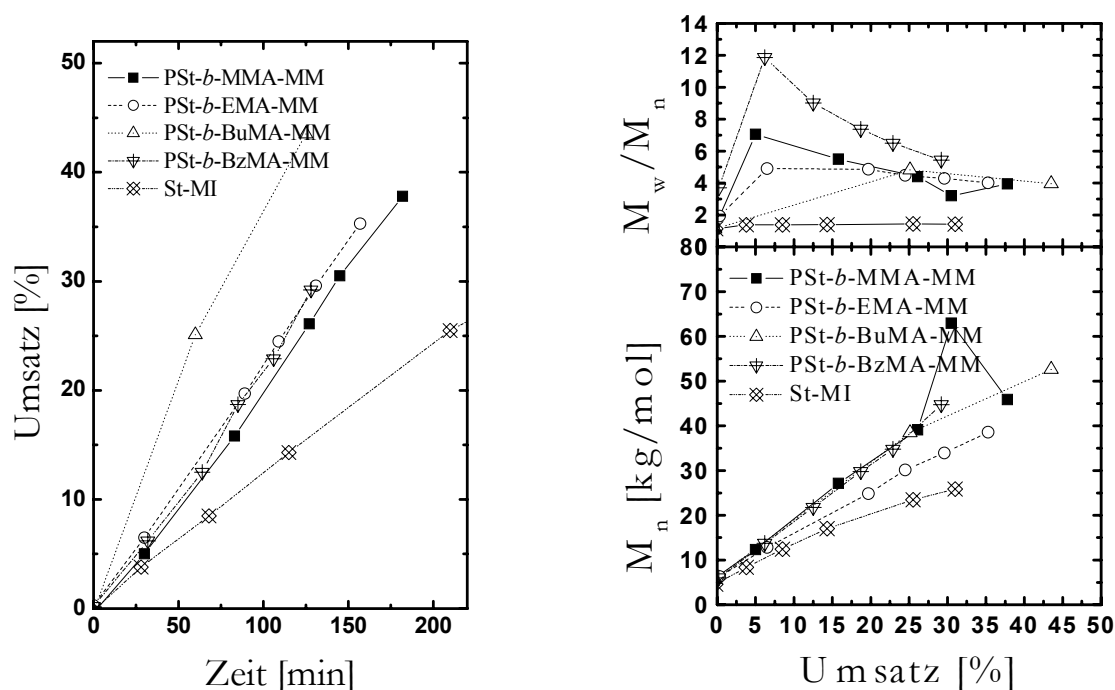


Abb. 88 und 89: Darstellung der Molmassenverteilungskurven für die Copolymerisation von PSt-*b*-BuMA-MM mit MMA (in Masse) bei 70 °C in Gegenwart von 16,2 mmol/L AIBN (Abb. 85 RI-Detektion, Abb. 86 UV-Detektion).

Aus der Integration der Molmassenverteilungskurven (UV-Detektion) folgt ein MM-Umsatz von weniger als 5 %. Da die Reaktionsgeschwindigkeit von MMA bei 70 °C sehr hoch ist, ist es denkbar, dass die MM nicht genügend Zeit hatten, eine Copolymerisation mit MMA einzugehen. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen konnten RADKE et al.<sup>109</sup> bei der Copolymerisation mit MMA MM-Umsätze zwischen 10 % und 40 % erzielen.

### Copolymerisation mit Styrol bei 125 °C ohne Initiator

Zur Überprüfung, ob der MM-Umsatz durch eine Copolymerisation mit Styrol gesteigert werden kann, wurden Versuche mit thermischer Initiierung bei 125 °C durchgeführt. Gleichzeitig werden nur geringe MM-Konzentrationen eingesetzt (8 mmol/L). Die Ergebnisse sind in Abbildung 90 und 91 dargestellt. Zum Vergleich der Reaktionen wurde ebenfalls TEMPO-terminiertes Polystyrol als Makroinitiator mit Styrol polymerisiert.



*Abb. 90 und 91: Darstellung der Umsatz-Zeit-Kurven, der Abhängigkeit der molaren Masse und der Polydispersität vom Umsatz bei der radikalischen Copolymerisation von MM mit Styrol (Versuche Ba 265 - 267, Ba 262 und Ba 273).*

Die Umsatz-Zeit-Kurven unterscheiden sich bei den durchgeführten Versuchen geringfügig. Lediglich die Copolymerisation mit dem PSt-*b*-BuMA-MM fällt aus der sonst einheitlichen Reaktionsgeschwindigkeit heraus. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit

des Makroinitiators ist deutlich geringer als die Copolymerisationsgeschwindigkeiten der MM mit Styrol. Deutlich zu erkennen sind, analog zur Copolymerisation mit MMA, die linearen Zusammenhänge von Molmassen und Umsatz. Weniger ausgeprägt sind die hohen Polydispersitäten. Zur Berechnung des nicht reagierten Anteils werden die Molmassenverteilungskurven wie in Abschnitt 4.3.2.2 behandelt. An Hand der neu berechneten Verteilungskurven können die MM-Umsätze ermittelt werden. Diese sind in Tabelle 23 aufgelistet.

*Tab. 23: Berechnung der MM-Umsätze der letzten Probe an Hand der auf die Masse des Polymers in der Probenlösung bezogene Molmassenverteilungskurven.*

Vers.-Nr.	MM	$X$
Ba 265	PSt- <i>b</i> -MMA-MM	22,8 %
Ba 266	PSt- <i>b</i> -EMA-MM	38,1 %
Ba 262	PSt- <i>b</i> -BuMA-MM	34,5 %
Ba 267	PSt- <i>b</i> -BzMA-MM	36,0 %

Die MM-Umsätze sind deutlich höher als bei der Copolymerisation mit MMA und liegen im Bereich von 23 % und 38 %. Diese sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des Styrols wesentlich geringer ist als die von MMA und die MM so wesentlich mehr Zeit bekommen, um in das Polymerrückgrat einzupolymerisieren. Die dennoch verhältnismäßig geringen Umsätze zeigen die geringe Reaktivität der untersuchten MM. Dies kann an den relativ stabilen Radikalen, die während der Polymerisation am MM entstehen, und an der sterischen Hinderung des reaktiven Radikalzentrums liegen.

#### **Copolymerisation mit Styrol, MMA, BuMA, BuA und MSA**

Da die synthetisierten MM in geringer Konzentration mit Styrol bei 125 °C copolymerisieren, wurde versucht, Copolymerisationen der MM bei 70 °C mit höheren MM-Konzentrationen durchzuführen.

Aus den Copolymerisationsversuchen bei 70 °C mit einer MM-Konzentration von 50 mmol/L und 16,2 mmol/L AIBN konnten aus den Molmassenverteilungskurven Copolymerisationsprodukte nachgewiesen und die Umsätze errechnet werden (Tabelle 24).

*Tab. 24: Aus den Molmassenverteilungskurven ermittelte Umsätze für die Copolymerisation der MM mit unterschiedlichen Comonomeren (Versuche Ba 401 - 416 und 430 - 433).*

Monomere	PSt- <i>b</i> -MMA-MM	PSt- <i>b</i> -EMA-MM	PSt- <i>b</i> -BuMA-MM	PSt- <i>b</i> -BzMA-MM
Styrol	38 %	34 %	22 %	42 %
MMA	8 %	6 %	2 %	16 %
BuMA	5 %	6 %	5 %	12 %
BuA	26 %	0 %	0 %	47 %
MSA	0 %	0 %	0 %	0 %

Die höchsten Umsätze wurden mit Styrol erzielt. Die Copolymerisationen mit MMA und BuMA mit den MM unterscheiden sich in den Umsätzen nur geringfügig voneinander. Die niedrigen MM-Umsätze bei der Polymerisation mit MMA können mit den im Vergleich zum Styrol höheren  $k_p$ -Werten erklärt werden.

Für die Copolymerisation mit Styrol kann gefolgert werden, dass der MM-Umsatz bei den Versuchen mit 50 mmol/L MM im Vergleich zu den Versuchen mit 8 mmol/L nicht deutlich gesteigert werden konnte.

Die Copolymerisation mit MM mit MMA bei hohen MM-Konzentrationen verlief geringfügig besser als die Copolymerisation mit geringeren MM-Konzentrationen. Da die Unterschiede allerdings sehr gering sind, lassen sich hieraus keine Gesetzmäßigkeiten ableiten.

Die Copolymerisation der MM mit BuMA verläuft ebenfalls, wie die mit MMA, eher schlecht und weist annähernd gleiche Umsätze auf.

Die Copolymerisation der MM verlief nur mit dem PSt-*b*-MMA-MM und dem PSt-*b*-BzMA-MM erfolgreich. Die unterschiedliche Reaktivität der MM bei der Copolymerisation mit BuA kann nicht erklärt werden, da kein einheitlicher Trend feststellbar ist.

Eine Copolymerisation der MM mit MSA konnte nicht nachgewiesen werden.

Aus den experimentellen Daten der Copolymerisation der MM kann auch die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Copolymerisation umso besser verläuft, je kleiner die Estergruppe des MM ist. Eine Ausnahme bildet das PSt-*b*-BzMA-MM. Die Copolymerisationen verlaufen umso besser, je geringer die Wachstumskonstanten ( $k_p$ ) der verwendeten Monomere sind.



### 4.3.5 PSt-*b*-EGdMA-Makromonomer

#### 4.3.5.1 Homopolymerisation

Da es nicht möglich war, PSt-*b*-MMA-MM, PSt-*b*-EMA-MM, PSt-*b*-BuMA-MM und PSt-*b*-BzMA-MM auf Grund des sterisch anspruchsvollen  $\alpha$ -Substituenten zu homopolymerisieren (vgl. Abschnitt 4.3.4), wurde nach Alternativen gesucht, um MM mit einem kleineren  $\alpha$ -Substituenten über die OH-TEMPO-kontrollierte radikalische Polymerisation zu synthetisieren und sie anschließend zur Homopolymerisation einzusetzen.

Bei der Disproportionierungsreaktion von EGdMA mit Styrolmakroinitiatoren entsteht ebenfalls eine Doppelbindung, die nach den in Abschnitt 4.3.4.1 durchgeführten Untersuchungen nicht homopolymerisiert werden kann. Da ein bifunktionelles Monomer zum Abbruch eingesetzt wurde, verbleibt eine polymerisationsfähige Doppelbindung mit einem kleinen  $\alpha$ -Substituenten (Abb. 92).

Dieses MM sollte sich wegen des wesentlich kleineren  $\alpha$ -Substituenten homopolymerisieren lassen.

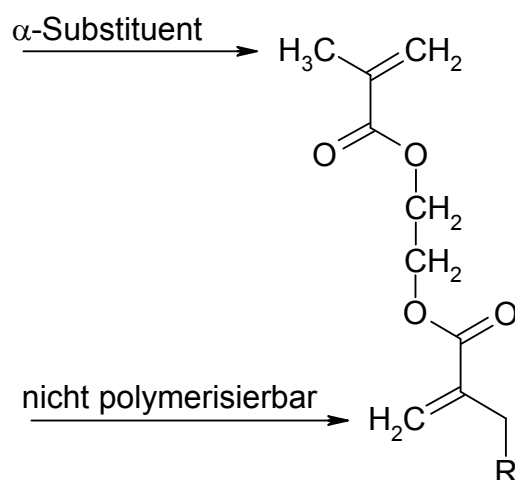


Abb. 92: Doppelbindungen am PSt-*b*-EGdMA-MM.

#### Einfluss der Makromonomerkonzentration auf die Homopolymerisation

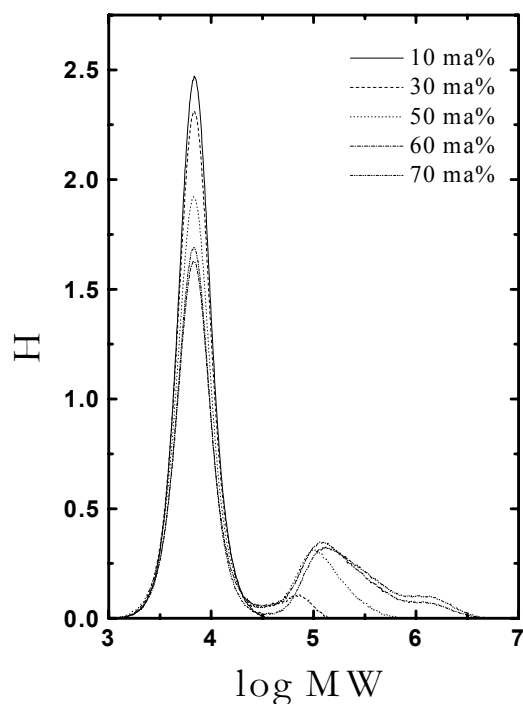
Homopolymerisationsversuche wurden mit unterschiedlichen MM-Konzentrationen (10 ma%, 30 ma%, 50 ma%, 60 ma%, 70 ma% und 90 ma%) in Toluol mit 16,2 mmol/L AIBN bei 60 °C durchgeführt. Da es sich teilweise um hochviskose Lösungen handelt, in denen Abbruchreaktionen zurückgedrängt werden, wird die Reaktion über 7 Tage geführt, um einen höchstmöglichen Umsatz zu erreichen<sup>131</sup>. Aus

den experimentellen Daten folgt, dass es während der Reaktion zu einem starken Anstieg der Polydispersität kam. Hieraus kann gefolgert werden, dass die MM homopolymerisiert werden konnten. Unter der Voraussetzung, dass bei der Homopolymerisation die Gesamtmasse des Polymers unverändert bleibt, können die Molmassenverteilungskurven direkt zur Integration und somit zur Umsatzbestimmung herangezogen werden (Abb. 93). Die aus den Molmassenverteilungskurven berechneten Umsätze sind in Tabelle 25 aufgelistet. Die Abhängigkeit des Umsatzes von der MM-Konzentration in Toluol ist in Abbildung 94 graphisch dargestellt.

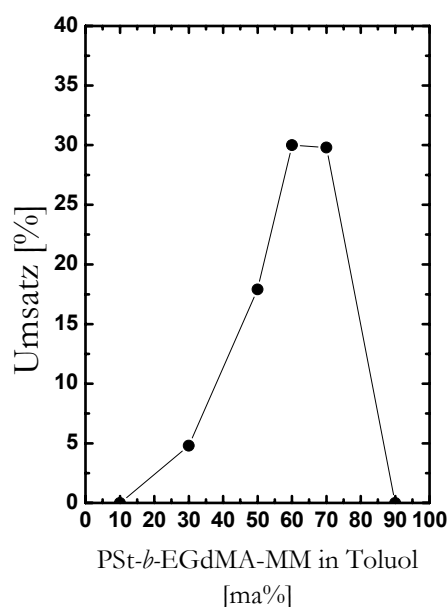
Deutlich ist der exponentielle Anstieg des Umsatzes in Abhängigkeit der MM-Konzentration erkennbar. Bei 10 ma% MM findet keine Reaktion statt, während bei 60 und 70 ma% ein Grenzumsatz von 30 % erreicht wird. Die über die Integration ermittelten Umsätze dürfen für die Homopolymerisationsversuche bei 60 ma% und 70 ma% als zu niedrig angesehen werden, da es zu Vernetzungsreaktionen gekommen ist. Das vernetzte Polymer muss vor der GPC-Analyse vom gelösten Polymer abfiltriert werden. Aus diesem Grund verschieben sich die Verhältnisse der Molmassenverteilungskurven zu Ungunsten des Produktes. Besonders bei 70 ma% MM in Toluol waren die Vernetzungsreaktionen stärker ausgeprägt als bei 60 ma% MM.

Zwar haben bei 50 ma% keine Vernetzungsreaktionen stattgefunden, der Umsatz ist aber deutlich niedriger als bei 60 ma% MM in Toluol. Demgegenüber treten bei 70 ma% MM in Toluol deutlich stärkere Vernetzungsreaktionen hervor. Die zur Homopolymerisation des MM optimale Konzentration liegt somit bei 60 ma% MM in Toluol.

Analog den Untersuchungen von TSUKAHARA et al.<sup>99</sup> kann das PSt-*b*-EGdMA-MM nur bei verhältnismäßig hohen MM-Konzentrationen zur Homopolymerisation gebracht werden.



*Abb. 93: Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten des PSt-b-EGdMA-MM in Abhängigkeit des Massenanteils des MM in Toluol bei einer Reaktionszeit von 7 Tagen (Versuche Ba 367.1 - 367.7).*



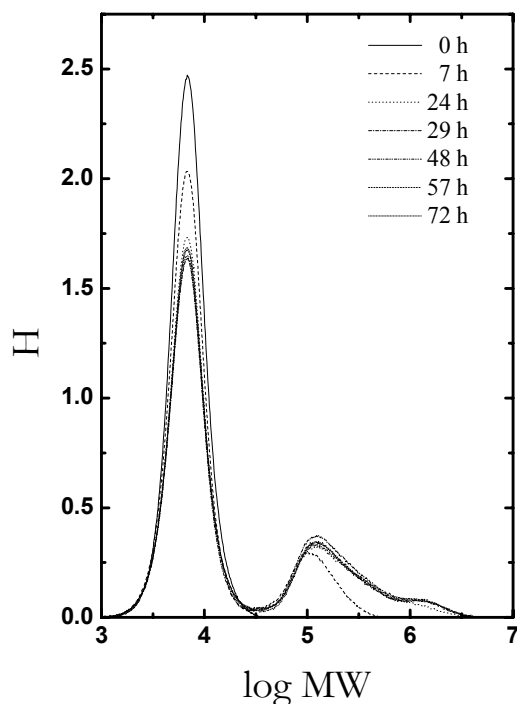
*Tab. 25: Durch Integration bestimmte Umsätze zur Homopolymerisation von unterschiedlichen Konzentrationen PSt-b-EGdMA-MM in Toluol bei 60 °C mit 16,2 mmol/L AIBN (Versuch Ba 367).*

PSt-b-EGdMA-MM [ma%]	$X$ [%]
10	0
30	4,8
50	17,9
60	30,0
70	29,8
90	0

*Abb. 94: Umsatzabhängigkeit von der MM-Konzentration in Toluol bei der Homopolymerisation des PSt-b-EGdMA-MM bei 60 °C mit 16,2 mmol/L AIBN, Reaktionszeit 7 Tage (Versuch Ba 367).*

### Zeitabhängigkeit

Zur Charakterisierung des Umsatz-Zeit-Verhaltens wurden zeitabhängige Untersuchungen über 7 Tage mit 60 ma% des MM in Toluol durchgeführt (Abb. 95).

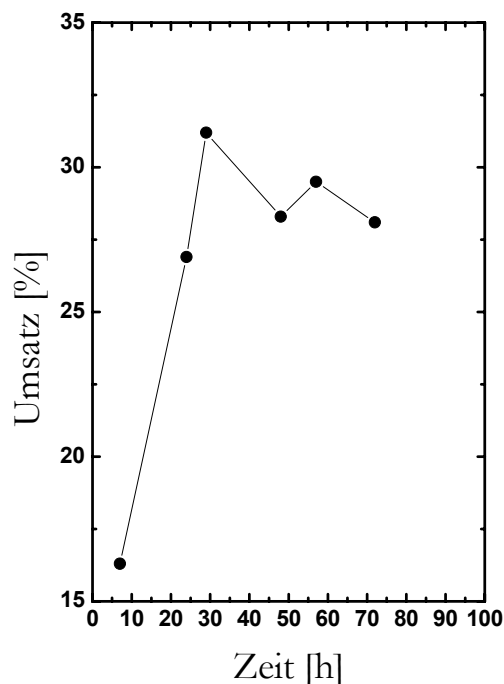


*Tab. 26: Durch Integration der Molmassenverteilungskurven ermittelte Umsätze (Versuche Ba 368).*

Zeit [h]	<i>X</i> [%]
0	0 %
7	16,3
24	26,9
29	31,2
48	28,3
57	29,5
72	28,1

*Abb. 95: Umsatz-Zeit-Verhalten der MM-Polymerisation in Toluol bei 60 °C mit 16,2 mmol/L AIBN (Versuche Ba 368).*

Die Untersuchungen zeigen, dass die Reaktion nach 29 h einen maximalen Umsatz von 30 % erreicht hat (Abb. 96). Bei Reaktionszeiten bis 72 h nehmen die Umsätze auf 28 % leicht ab. Dies kann durch Vernetzungsreaktionen verursacht werden, die einen Fehler in der Umsatzbestimmung verursachen. Da sich die Intensität des Eduktpeaks nach 24 h nicht mehr wesentlich verändert, kann davon ausgegangen werden, dass es zu keiner weiteren Reaktion der MM kommt. Innerhalb von 7 h und 24 h Reaktionszeit ist ein starker Anstieg in der molaren Masse der Produkte zu beobachten. Deutlich wird dies an der Ausbildung einer trimodalen Molmassenverteilungskurve. Dies kann nicht nur durch die Polymerisation der MM untereinander erklärt werden, da der Anstieg der molaren Masse zu hoch ist (ca.  $\approx 1.000.000$  g/mol). Da es sich bei den Polymerisationsprodukten um Polymakromonomere handelt, ist eine Reaktion dieser Moleküle nicht auszuschließen. Ebenso können Kombinationsreaktionen der MM untereinander zu sehr hohen molaren Massen führen.



*Abb. 96: Umsatz-Zeit-Abhängigkeit der Homopolymerisation des PSt-b-EGdMA-MM mit 60 ma% in Gegenwart von 16,2 mmol/L AIBN bei 60 °C (Versuche Ba 368).*

### Temperatureinfluss auf die Homopolymerisation

Zur Untersuchung, ob durch Erhöhung der Reaktionstemperatur der Umsatz gesteigert werden kann, wurden Versuche bei 70 °C mit 60 ma% MM und 16,2 mmol/L AIBN in Toluol durchgeführt (Ba 356.1 - 356.7). Hierbei kam es zu einer vollständigen Vernetzung der eingesetzten MM. Aus dem Vernetzungsprodukt wurden durch THF die nicht vernetzten Produkte herausgelöst und in Methanol gefällt. Die gravimetrische Bestimmung dieses Produktes ergab, dass  $\approx 50\%$  des eingesetzten MM umgesetzt worden sind. Hieraus folgt, dass der Umsatz durch die Temperaturerhöhung von 60 °C auf 70 °C gesteigert werden konnte, es aber gleichzeitig zu einer ausgeprägten Vernetzung der MM kam.

Auf Grund der durchgeführten Versuche kann festgestellt werden, dass die optimalen Versuchsbedingungen zur Homopolymerisation des PSt-b-EGdMA-MM bei 60 °C und einer MM-Konzentration von 60 ma% MM in Toluol liegen.

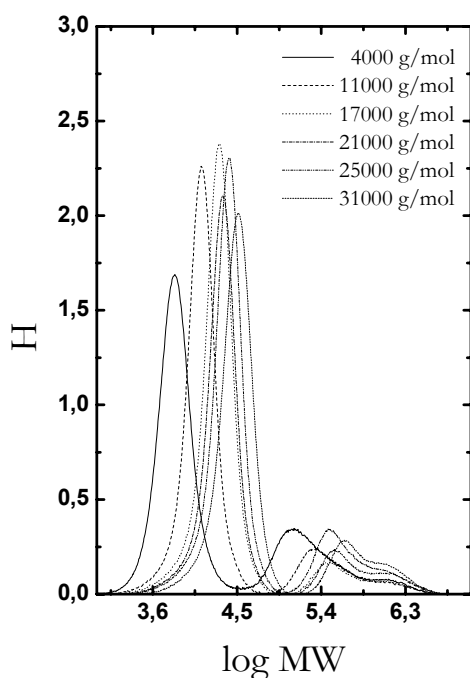
### Einfluss der Makromonomergröße auf die Homopolymerisation

Um den Einfluss der MM-Größe bei der Homopolymerisation zu untersuchen, wurden MM unterschiedlicher molarer Massen synthetisiert und zur Homopolymerisation eingesetzt (Tab. 27).

*Tab. 27: Molare Massen der synthetisierten MM zur Untersuchung der Polymerisationsfähigkeit (Ba 388 - 393).*

Versuchs-Nr.	Ba 388	Ba 389	Ba 390	Ba 391	Ba 392	Ba 393
$M_n^{Edukt}$ [g/mol]	$\approx 1.600$	11.000	17.000	21.000	25.000	31.000

Die in der molaren Masse unterschiedlichen MM wurden bei 60 °C in Toluol mit 16,2 mmol/L AIBN zur Reaktion gebracht. Die Umsätze werden durch Integration der Molmassenverteilungskurven bestimmt und sind in Tabelle 24 dargestellt (Abb. 97).



*Tab. 24: Umsätze in Abhängigkeit der molaren Masse der eingesetzten MM (Versuche Ba 388 - 399).*

$M_n^{Edukt}$ [g/mol]	$X$ [%]
$\approx 1.600$	vernetzt
4.000	31 <sup>i</sup>
11.000	17 <sup>i</sup>
17.000	10 <sup>i</sup>
21.000	22
25.000	15
31.000	18

<sup>i</sup> Produkte sind teilvernetzt

*Abb. 97: Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten von MM unterschiedlicher molarer Massen (Versuche Ba 388 - 399).*

Die Interpretation dieser Ergebnisse ist problematisch, da es bei den MM bis 17.000 g/mol zu Vernetzungsreaktionen gekommen ist. Bei einer molaren Masse von  $\approx 1.600$  g/mol konnten außer dem Edukt keine unvernetzten Polymere charakterisiert werden. Das MM mit einer molaren Masse von 17.000 g/mol zeigte nur eine schwache

Vernetzung. Bei molaren Massen ab 21.000 g/mol konnten keine Vernetzungsprodukte festgestellt werden. Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass die Vernetzung durch geringe molare Massen begünstigt wird. Unter Berücksichtigung der Vernetzungsreaktionen kann davon ausgegangen werden, dass mit zunehmender MM-Größe die Polymerisation erschwert wird.

### Untersuchungen zum Vernetzungsverhalten des Makromonomers

Um abschätzen zu können, wie stark die Vernetzung von der eingesetzten Initiatorkonzentration abhängt, wurden Homopolymerisationen mit 16 mmol/L, 22 mmol/L, 35 mmol/L und 50 mmol/L AIBN durchgeführt. Nach erfolgter Polymerisation (60 ma% PSt-*b*-EGdMA-MM (500 mg) in Toluol, 60 °C, 24 h, wurden die Reaktionslösungen mehrmals mit THF aufgeschwemmt, zentrifugiert und die klare Lösung in Methanol gefällt. Die Menge des gefällten Polymers entspricht dem Anteil des nicht vernetzten Polymers. Abhängig von der Initiatorkonzentration konnte so der Anteil der Vernetzung errechnet werden (Tab. 28).

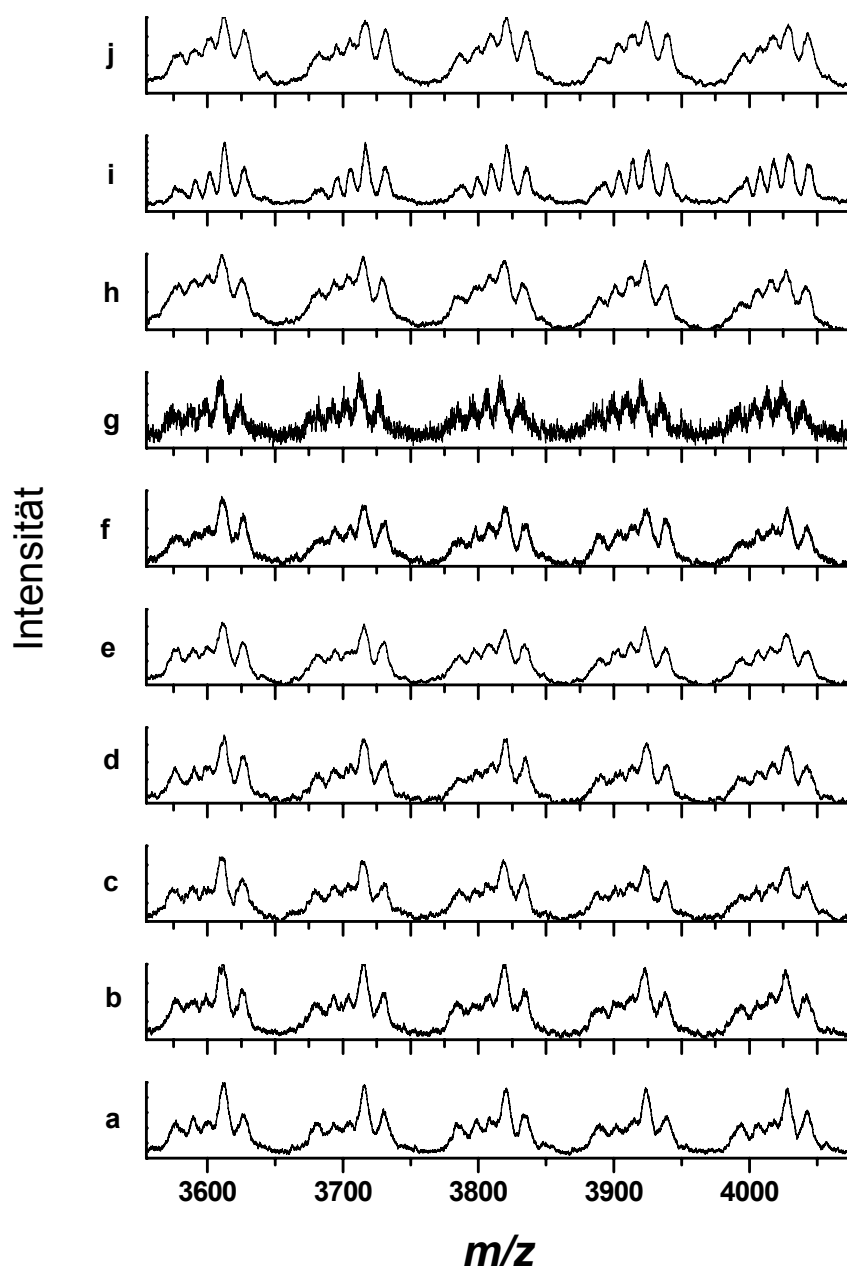
*Tab. 28: Gravimetrisch bestimmter prozentualer Anteil der Vernetzung in Abhängigkeit der eingesetzten Initiatorkonzentration.*

Versuch	$c(\text{AIBN})$ [mmol/L]	$m(\text{PSt-}b\text{-EGdMA-MM})_{\text{Ansatz}}$ [mg]	$m(\text{Poly.})_{\text{Fällung}}$ [mg]	$m(\text{Poly.})_{\text{vernetzt}}$ [mg]	Vernetzungs- anteil [%]
Ba 417	16	500	403	97	19,4
Ba 418	22	500	399	101	20
Ba 419	35	500	324	176	35,2
Ba 420	50	500	267	233	46,6

Aus den experimentellen Werten folgt, dass die Vernetzung mit steigender Initiatorkonzentration ansteigt. Der maximal ermittelte Wert ist  $\approx 47\%$ . Dies entspricht in etwa der Vernetzung, die bei einer Temperaturerhöhung von 60 °C auf 70 °C stattfindet (50 %).

Um Vernetzungsreaktionen möglichst weit zurückzudrängen, ist es nötig die Zahl der eingebauten EGdMA-Moleküle zu reduzieren. Nachfolgend wird der Einfluss der OH-TEMPO-Konzentration auf die Abbruchreaktion untersucht. Hierzu wurden Abbruchreaktionen des OH-TEMPO-terminierten Polystyrols mit EGdMA in Gegenwart von 1 bis 10 mmol/L OH-TEMPO durchgeführt und mittels MALDI-ToF

untersucht. Die zu den Experimenten gemessenen Spektren sind in Abbildung 98 dargestellt.



*Abb. 98: Untersuchungen der Abbruchreaktion des Styrolmakroinitiators mit EGdMA in Gegenwart unterschiedlicher OH-TEMPO-Konzentrationen (a = 1 mmol/L, b = 2 mmol/L, c = 3 mmol/L, d = 4 mmol/L, e = 5 mmol/L, f = 6 mmol/L, g = 7 mmol/L, h = 8 mmol/L, i = 9 mmol/L, j = 10 mmol/L).*

Die Peakanordnung der unterschiedlichen Produkte bei gleichen Werten von  $m/z$ , ist in der Anzahl der Peaks immer identisch und kann jeweils 1 - 4 EGdMA-Einheiten zugeordnet werden. Scheinbar hat die OH-TEMPO-Konzentration keinen wesent-



lichen Einfluss auf das Abbruchverhalten und es werden unabhängig von der zudosierten OH-TEMPO-Konzentration immer 1 - 4 Einheiten EGdMA eingebaut.

Elementaranalytische Ergebnisse bestätigen dieses Ergebnis nicht. Aus der Bestimmung der Sauerstoffanalyse folgt, dass mit zunehmender OH-TEMPO-Konzentration immer weniger EGdMA-Einheiten in das Polymer eingebaut werden (Tab. 29)

*Tab. 29: Bestimmung der Anzahl eingebauter EGdMA bei Abbruchreaktionen mit unterschiedlichen OH-TEMPO-Konzentrationen durch die Elementaranalyse (Versuche Ba 372 - 381).*

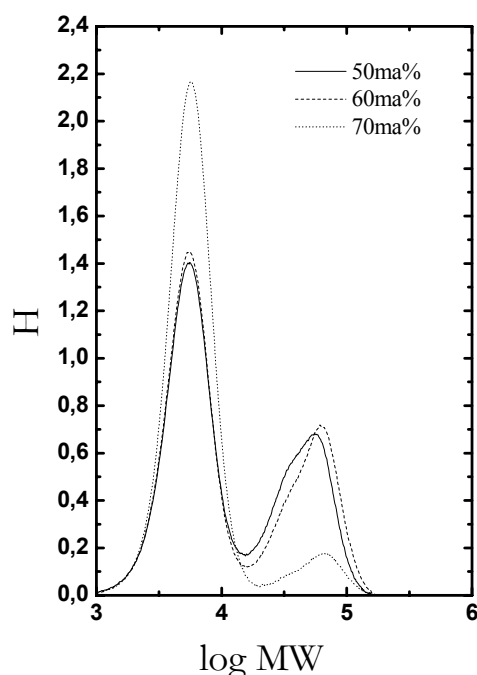
Versuch	OH-TEMPO [mol/L]	$M_n$ [g/mol]	O-Gehalt [%]	$n_{\text{Monomer}}$
Ba 372	1	$\approx 5.000$	7,1	$\approx 5,5$
Ba 373	2	$\approx 5.000$	4,0	$\approx 3,2$
Ba 374	3	$\approx 5.000$	5,3	$\approx 4,2$
Ba 375	4	$\approx 5.000$	5,2	$\approx 4,1$
Ba 376	5	$\approx 5.000$	5,0	$\approx 3,9$
Ba 377	6	$\approx 5.000$	4,5	$\approx 3,5$
Ba 378	7	$\approx 5.000$	3,0	$\approx 2,3$
Ba 379	8	$\approx 5.000$	3,5	$\approx 2,7$
Ba 380	9	$\approx 5.000$	2,8	$\approx 2,2$
Ba 381	10	$\approx 5.000$	2,6	$\approx 2,0$

Eine eintretende Vernetzung bei der Homopolymerisation kann nicht ausgeschlossen werden, da unter den gewählten Abbruchbedingungen bei der Herstellung des EGdMA-MM immer mehr als nur eine Einheit EGdMA eingebaut wird.

Fasst man die Ergebnisse der MALDI-ToF-Analyse und der Elementaranalyse zusammen, so folgt, dass bei den gewählten OH-TEMPO-Konzentrationen zahlenmäßig immer 1 - 4 Einheiten EGdMA eingebaut werden und dass sich die Anzahl der eingebauten Einheiten bei höheren OH-TEMPO-Konzentrationen zu Gunsten niedrigerer Werte verschiebt. Dies bedeutet, dass bei höheren OH-TEMPO-Konzentrationen mehr Monomere mit nur einer Einheit EGdMA gebildet werden. Somit sollte es möglich sein, ein MM herzustellen, welches überwiegend nur eine Einheit EGdMA enthält und somit bei der Homopolymerisation keine Vernetzungen zeigt.

Ausgehend von diesen Experimenten wurde ein MM in Gegenwart von 20 mmol/L OH-TEMPO hergestellt und zur Homopolymerisation mit 50 ma%, 60 ma% und 70 ma% in Toluol und 16,2 mmol/ AIBN eingesetzt. Die Reaktion wurde nach 7 Tagen abgebrochen. Die Molmassenverteilungskurven sind in Abb. 99 dargestellt,

die aus der Integration der Molmassenverteilungskurven berechneten Umsätze sind in Tabelle 30 wiedergegeben.



*Tab. 30: MM-Umsätze in Abhängigkeit der Masse der eingesetzten MM (Versuche Ba 337 - 339).*

PSt- <i>b</i> -EGdMA-MM [ma%]	<i>X</i> [%]
50	40
60	42
70	11

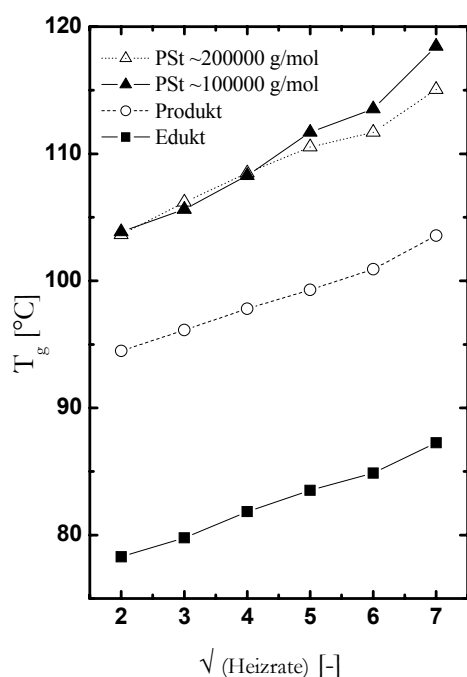
*Abb. 99: Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten des PSt-*b*-EGdMA-MM hergestellt durch Zugabe von 20 mmol/L OH-TEMPO (Versuch Ba 337 - 339).*

Während der Homopolymerisation des MM sind keine Vernetzungsreaktionen aufgetreten. Der Umsatz konnte im Vergleich zu anderen Reaktionen (ohne Berücksichtigung des Vernetzungsanteils) von  $\approx 30\%$  auf  $\approx 40\%$  gesteigert werden. Die molare Masse liegt allerdings nur bei  $\approx 60.000$  g/mol und somit deutlich niedriger als bei den anderen Homopolymerisationen. Das Produktgemisch wurde über die präparative GPC getrennt und durch DSC und Rheologie charakterisiert.

### Charakterisierung des Polymakromonomers

Zur Bestimmung des Einflusses des EGdMA auf die Glasübergangstemperatur des MM und des Polymakromonomers wurden heizratenabhängige Messungen durchgeführt. Diese können auf eine Glasktemperatur mit der theoretischen Heizrate 0 K/min extrapoliert werden, wodurch Messungenauigkeiten ausgeglichen werden können. Die Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit der Heizrate sind in Abbildung 100 dargestellt und in Tabelle 28 aufgelistet. Das MM hat einen zum Polystyrol erniedrigten Glasübergangspunkt. Dieser wird durch das EGdMA

verursacht. Das Polymakromonomer weist einen zum MM erhöhten Glasübergang auf, was durch die zunehmende Kettenlänge hervorgerufen werden kann. Die Glasübergangstemperatur des Polymakromonomers ist im Vergleich zum Styrol erniedrigt. Vergleicht man die Glasübergangstemperaturen der in den molaren Massen stark unterschiedlichen Polystyrole, so wird deutlich, dass die niedrigere Glasübergangstemperatur des Polymakromonomers nicht nur durch die geringere Kettenlänge, sondern auch durch das EGdMA hervorgerufen wird.



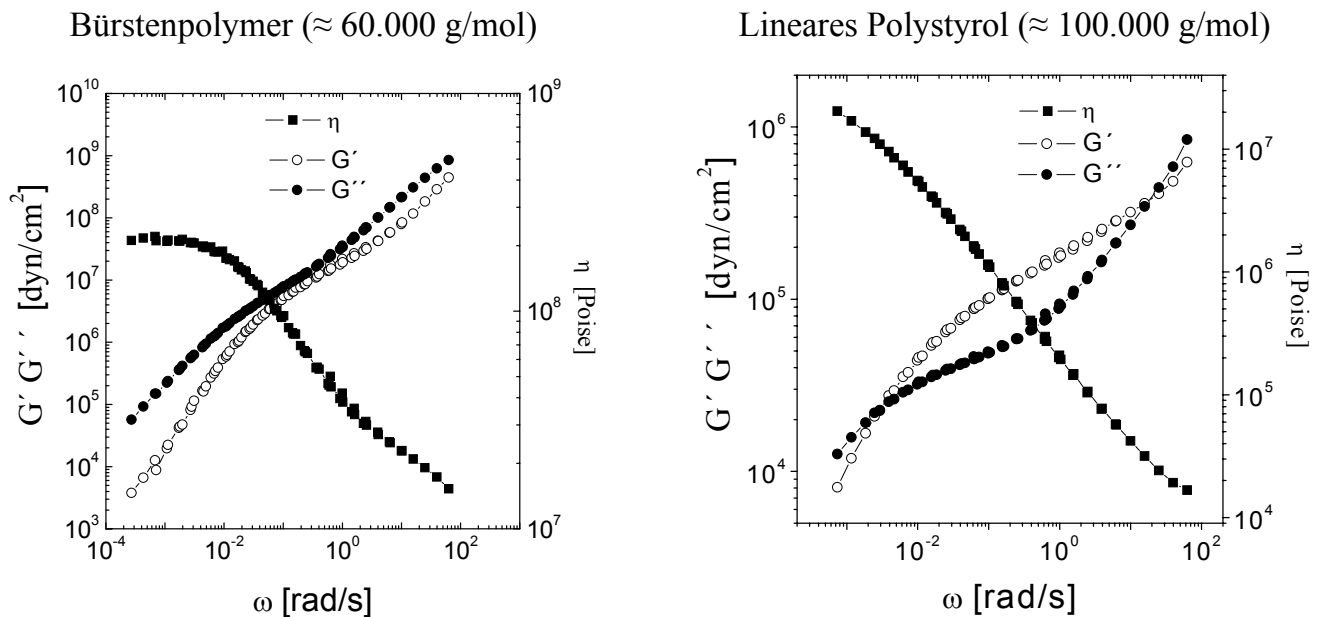
*Tab. 31: Glasübergangstemperaturen des PSt-b-EGdMA-MM im Vergleich zu P(PSt-b-EGdMA-MM) und Polystyrolen.*

	$M_n$ [g/mol]	$T_g$ [°C]
PSt	$\approx 200.000$	100
PSt	$\approx 100.000$	97
P(PSt-b-EGdMA-MM)	65.000	91
PSt-b-EGdMA-MM	4.000	75

*Abb. 100: Bestimmung der Glasübergangstemperaturen über heizratenabhängige Messungen des MM (Ba 274) und des PSt-b-EGdMA-MM (Ba 338p) im Vergleich zu PSt.*

Es kann somit festgestellt werden, dass sich das Polymakromonomer deutlich von dem MM und dem Polystyrol unterscheiden.

Zur Charakterisierung der Polymerstruktur wurden frequenzabhängige rheologische Untersuchungen des Polymakromonomers durchgeführt. Diese Experimente wurden auf eine Referenztemperatur von 115 °C bezogen und sind im Vergleich zu einem linearen Polystyrol der molaren Masse 100.000 g/mol in den Abbildungen Abb. 101 und 102 dargestellt.



*Abb. 101 und 102: Rheologische Untersuchungen zur Bestimmung der Polymerstruktur des Polymakromonomers im Vergleich zum linearen Polystyrol (Versuch Ba 338p).*

TSUKAHARA et al.<sup>132</sup> stellten bei Untersuchungen von Polymakromonomeren fest, dass Polymakromonomere mit einem langen Polymerrückgrat und kurzen Kämmen in der Bürstenstruktur, Polymakromonomere mit einem kurzen Polymerrückgrat und langen Kämmen in der Sternform vorliegen. Durch rheologische Untersuchungen stellten sie fest, dass Bürstenpolymere kein gummielastisches Plateau aufweisen, wie dies z. B. beim Polystyrol der Fall ist (Abb. 102).

Die rheologischen Messungen dieses Polymakromonomers zeigen deutlich, dass der Verlustmodul  $G''$  immer größer ist als der Speichermodul  $G'$ . Somit zeigt dieses Polymakromonomer das rheologische Verhalten eines Bürstenpolymers und kann dieser Polymerstruktur zugeordnet werden.

#### 4.3.5.2 Copolymerisation

Die Copolymerisation des PSt-*b*-EGdMA-MM wurde mit Styrol durchgeführt. Innerhalb kurzer Zeit (45 min bei 125 °C ohne Zugabe eines Initiators), kam es zur vollständigen Vernetzung der Edukte (Versuche Ba 357). Da schon geringe Mengen an MM mit mehr als einer Einheit EGdMA ausreichen, um als Vernetzer zu fungieren, wurden keine weiteren Copolymerisationsversuche durchgeführt.

#### 4.3.6 Zusammenfassung

Die *N*-Oxyl-kontrollierte radikalische Polymerisation von Makroinitiatoren mit MMA, EMA, BuMA, BzMA und EGdMA eignet sich zur Herstellung von Polystyrol-methacrylatmakromonomeren.

Durch elementaranalytische und MALDI-ToF-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Abbruchreaktion, die zur Bildung der MM führt, nicht nur von der zugegebenen Konzentration des *N*-Oxyls abhängt, sondern ebenso durch die Größe des verwendeten Methacrylats beeinflusst wird.

Homopolymerisationen der MM PSt-*b*-MMA-MM, PSt-*b*-EMA-MM, PSt-*b*-BuMA-MM und PSt-*b*-BzMA-MM bei 60 °C in Toluol erfolgten nicht. Erst unter sehr drastischen Bedingungen (160 °C, *tert*-BhP, DSC Hochdrucktiegel) ist es gelungen, eine Polymerisation zu detektieren. Copolymerisationen dieser MM wurden mit den Monomeren St, BuMA, BuA und MSA durchgeführt. Bei der Copolymerisation mit Styrol konnten Umsätze bis 40 %, mit MMA bis 16 % nachgewiesen werden. Eine Copolymerisation mit MSA erfolgte nicht.

Ausgehend von diesen Untersuchungen wurde ein MM aus dem bifunktionellen EGdMA synthetisiert. Auf Grund des wesentlich kleineren  $\alpha$ -Substituenten konnte dieses MM erfolgreich zur Homopolymerisation eingesetzt werden. Problematisch waren Vernetzungsreaktionen bei der Homopolymerisation, die durch den Einbau mehrerer EGdMA-Einheiten entstehen konnten. Untersuchungen am MM mit der molaren Masse von 4.000 g/mol konnten zeigen, dass die Homopolymerisation stark von der MM-Konzentration in der Lösung abhängt. Beste Reaktionsbedingungen konnten bei 60 ma% ermittelt werden. Weiter konnte gezeigt werden, dass die Reaktion der MM nach 29 h vollständig verlaufen war. Untersuchungen zur Homopolymerisation von MM unterschiedlicher Kettenlänge konnten zeigen, dass die Homopolymerisation mit zunehmender MM-Größe erschwert wird. Durch Erhöhung der OH-TEMPO-Konzentration bei der MM-Herstellung ist es gelungen, den bifunktionellen Anteil im MM zu verringern. Hierdurch war es möglich, MM ohne Vernetzungsreaktion zur Homopolymerisation zu bringen.

Rheologische Untersuchungen konnten zeigen, dass es sich bei den synthetisierten Polymeren um Bürstenpolymere handelt.

## 5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden drei Projekte bearbeitet: die kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol mit CZE, der Aufbau von Gradientenblockcopolymeren aus Styrol und Butylacrylat durch die TEMPO-kontrollierte Polymerisation und die Synthese, Homo- und Copolymerisation von Makromonomeren.

Die kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol und CZE konnte in Dioxan bei 125 °C durchgeführt werden. Bei CZE-Gehalten von mehr als 40 mol% kommt die Reaktion schnell zum Erliegen. Durch Zugabe von DCP war es möglich die kontrollierte radikalische Polymerisation auch bei CZE-Gehalten von mehr als 40 mol% durchzuführen. Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 125 °C auf 135 °C konnte zwar die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert werden, gleichzeitig verstärkten sich auch die Abbruchreaktionen im Reaktionssystem. Die Abbruchreaktionen, die für den Stillstand der Reaktion verantwortlich sind, konnten nicht unterdrückt werden. Der für den Abbruch vorgeschlagene Reaktionsmechanismus orientiert sich an dem von BURGUIÈRE et al.<sup>130</sup> untersuchten Disproportionierungs- und Eliminierungsmechanismus der *N*-Oxyl-kontrollierten radikalischen Polymerisation der Methacrylate.

CZE beeinflusst die Glasübergangstemperatur des PSt in hohem Maß. Bei Anteilen bis ca. 40 mol% CZE im Polymer erhöht sich die Glasübergangstemperatur von 90 °C auf 145 °C. Diese Werte liegen deutlich unter denen von KOHN et al.<sup>6</sup> bei gleichen Copolymerzusammensetzungen ermittelten Glasübergangstemperaturen von bis zu 200 °C. Die Untersuchungen der synthetisierten Blockcopolymeren haben gezeigt, dass die Glasübergangstemperaturen der Blockcopolymeren aus Polystyrol und einem St-*co*-CZE-Polymerblock stark von der Copolymerblocklänge beeinflusst werden. Eine Mikrophasenseparation der synthetisierten Blockcopolymeren wurde nicht beobachtet, was wahrscheinlich an den niedrigen molaren Massen der Polymere von maximal 25.000 g/mol liegt. Unter Einsatz von TEMPO bzw. TEMPO-terminierten Polystyrolen konnten auf Grund der Abbruchreaktionen keine höhermolekularen Blockcopolymeren synthetisiert werden.

Die aus den experimentellen Daten berechneten Copolymerisationsparameter für die kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol mit CZE stimmen erwartungsgemäß mit den aus der Literatur bekannten Werten der radikalischen Polymerisation gut überein.

Die TEMPO-kontrollierte radikalische Polymerisation konnte zur Synthese von Diblock-, Triblock- und Gradientenblockcopolymeren aus Styrol und Butylacrylat eingesetzt werden. Untersuchungen an den Diblockcopolymeren haben deutlich gezeigt, dass es bei einer molaren Masse der Blockcopolymeren über  $M_n = 40.000 \text{ g/mol}$  und niedrigen BuA-Gehalten von weniger als 20 mol% (Copolymerblock) zu keiner Mikrophasenseparation des Polymers kommt. Bei den Diblockcopolymeren mit hohen BuA-Anteilen von mehr als 50 mol% im Copolymerblock und zahlenmittleren Molmassen von über 40.000 g/mol können Mischphasenbildungen beobachtet werden. Generell kann festgestellt werden, dass Blockcopolymeren des Typs A-AB schlechter als Blockcopolymeren des Typs A-B phasenseparieren, da das Monomer A im Copolymerblock (AB) als Vermittler zum Block A fungieren kann.

Bei der Charakterisierung der Triblockcopolymeren mit molaren Massen von 80.000 g/mol – 100.000 g/mol konnten zwei Glasübergangstemperaturen gefunden, die allerdings nicht dem Polystyrolblock und dem Copolymerblock zugeordnet werden konnten. Eine Mikrophasenseparation konnte an Hand von TEM-Messungen nicht festgestellt werden.

Das Gradientenblockcopolymer mit drei Polymerblöcken der molaren Masse von  $\approx 85.000 \text{ g/mol}$  verhält sich in den physikalischen Eigenschaften wie ein Diblockcopolymer identischer Zusammensetzung. Das Gradientenblockcopolymer mit vier Polymerblöcken der molaren Masse von  $\approx 120.000 \text{ g/mol}$  unterscheidet sich deutlich von einem entsprechenden Diblockcopolymer und dem Gradientenblockcopolymer ( $n = 3$ ). Die Glasübergangstemperaturen deuten darauf hin, dass eine Mikrophasenseparation nicht für die einzelnen Blöcke, sondern annähernd in der Mitte des Polymers stattfindet. Obwohl die molare Masse des Gradientenblockcopolymeren ( $n = 4$ ) über 120.000 g/mol liegt, konnte auch hier keine Mikrophasenseparation durch TEM-Untersuchungen nachgewiesen werden.

Die Synthese von MM durch die *N*-Oxyl-kontrollierte radikalische Polymerisation von Makroinitiatoren mit unterschiedlichen Methacrylaten konnte erfolgreich durchgeführt werden. Mit Ausnahme des PSt-*b*-EGdMA-MM konnten allerdings keine Homopolymere dieser Verbindungen hergestellt werden. Hierfür ist die schlechte Reaktivität der Doppelbindung verantwortlich. Copolymerisationen der MM PSt-*b*-MMA-MM, PSt-*b*-EMA-MM, PSt-*b*-BuMA-MM und PSt-*b*-BzMA-MM konnten mit

Styrol bis zu 40 % MM-Umsatz erfolgreich durchgeführt werden. Copolymerisationen mit MMA verliefen bis zu Umsätzen von 16 % und stimmen mit den aus der Literatur bekannten Werten überein.

Durch Einsatz des bifunktionellen EGdMA war es möglich, MM herzustellen, die erfolgreich homopolymerisiert werden konnten. An Hand konzentrationsabhängiger Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass eine Homopolymerisation optimal bei 60 ma% MM in Toluol erfolgt. Ausgehend von diesen Versuchen wurden MM mit molaren Massen bis 35.000 g/mol erzeugt und erfolgreich zur Homopolymerisation eingesetzt. Es konnte festgestellt werden, dass die MM-Größe einen erheblichen Einfluss auf die Homopolymerisation hat. Diese verläuft umso besser, je kleiner das synthetisierte MM ist.

Problematisch gestaltete sich bei der Herstellung dieses MM, dass immer mehrere Einheiten EGdMA in das Polymer eingebaut wurden, wodurch die MM bei der Homopolymerisation zu Vernetzungsreaktionen neigen. Durch Einsatz hoher OH-TEMPO-Konzentrationen von 20 mmol/L bei der MM-Synthese ist es gelungen, den bifunktionellen Anteil im MM zu reduzieren und somit Homopolymerisationen ohne Vernetzungsprodukte durchzuführen. Die Produkte konnten erfolgreich über die präparative GPC vom nicht reagierten MM getrennt werden. Weiterführende Untersuchungen durch die Rheologie konnten bestätigen, dass es sich bei dem Produkt um ein Bürstenpolymer handelt.



## 6 Anhang

### Kapitel 4.1:

#### N-Oxyl-kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol mit Cyanzimtsäureethylester

[BPO] = 8mmol/L [TEMPO] = 10.4 mmol/L 125 °C

V.	Zeit [min]	$X$ [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]	mol% [%]
324.1	205	2,4	3.500	3.900	1,12	
324.2	227	3,9	4.000	4.600	1,12	
324.3	259	5,6	5.000	5.600	1,13	
324.4	285	6,6	5.700	6.500	1,13	
324.5	299	7,2	6.000	6.800	1,14	

[MI]=8 mmol/L; St/CZE 90/10 mol%; 125 °C

0,2 mol Monomer : 0,2 mol Dioxan

V.	Zeit [min]	$X$ [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]	mol% [%]
327.1	0	0	8.300	9.700	1,17	
327.2	37	1,9	9.700	11.700	1,21	
327.3	68	4,4	11.200	13.400	1,20	
327.4	100	7,5	12.600	15.400	1,22	
327.5	137	9,9	14.100	17.300	1,22	
327.6	174	13,3	15.400	19.100	1,24	

[MI]=8 mmol/L; St/CZE 80/20 mol%; 125 °C

0,2 mol Monomer : 0,2 mol Dioxan

V.	Zeit [min]	$X$ [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]	mol% [%]
328.1	0	0	8.300	9.698	1,17	
328.2	37	4,5	11.300	13.000	1,18	14,9
328.3	67	8,5	13.100	15.600	1,19	
328.4	97	12,7	15.200	18.200	1,20	
328.5	146	18,2	18.600	21.900	1,17	
328.6	172	20,4	20.700	23.800	1,15	

[MI]=8 mmol/L; St/CZE 70/30 mol%; 125 °C

0,2 mol Monomer : 0,2 mol Dioxan

V.	Zeit [min]	$X$ [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]	mol% [%]
329.1	0	0	8.300	9.698	1,17	
329.2	48	7,2	12.000	14.500	1,21	26,4
329.3	78	12,2	14.200	17.300	1,22	
329.4	108	14,7	15.600	19.000	1,22	
329.5	138	17,4	16.500	20.200	1,22	
329.6	198	19,8	17.400	21.200	1,21	

[MI]=8 mmol/L; St/CZE 60/40 mol%; 125 °C

0,2 mol Monomer : 0,2 mol Dioxan

V.	Zeit [min]	<i>X</i> [%]	<i>M<sub>n</sub></i> [g/mol]	<i>M<sub>w</sub></i> g/mol	<i>Pd</i> [-]	mol% [%]
330.1	42	3,3	10.400	12.300	1,18	28,1
330.2	64	6,3	12.300	14.600	1,19	
330.3	87	8,9	13.200	16.100	1,22	
330.4	117	11,3	14.300	17.400	1,21	
330.5	157	13,5	15.000	18.400	1,22	
330.6	182	14,7	15.000	18.200	1,21	

[MI]=8 mmol/L; St/CZE 50/50 mol%; 125 °C

0,2 mol Monomer : 0,2 mol Dioxan

V.	Zeit [min]	<i>X</i> [%]	<i>M<sub>n</sub></i> [g/mol]	<i>M<sub>w</sub></i> g/mol	<i>Pd</i> [-]	mol% [%]
331.1	42	4,7	10.300	12.400	1,20	46,8
331.2	64	7,7	11.900	14.500	1,22	
331.3	87	10,8	13.700	16.600	1,22	
331.4	117	13,6	15.600	18.800	1,20	
331.5	157	16,3	17.100	20.400	1,20	
331.6	182	17,2	17.500	20.800	1,19	

[MI]=8 mmol/L; St/CZE 40/60 mol%; 125 °C

0,2 mol Monomer : 0,2 mol Dioxan

V.	Zeit [min]	<i>X</i> [%]	<i>M<sub>n</sub></i> [g/mol]	<i>M<sub>w</sub></i> g/mol	<i>Pd</i> [-]	mol% [%]
332.1	15	5,9	10.500	12.200	1,17	
332.2	50	7,2	10.900	12.800	1,17	
332.3	90	7,5	10.900	12.800	1,17	
332.4	122	7,4	11.000	12.800	1,17	
332.5	150	7,3	10.800	12.600	1,17	

[MI]=8 mmol/L; St/CZE 70/30 mol%; 125 °C

0,2 mol Monomer : 0,2 mol Dioxan

V.	Zeit [min]	<i>X</i> [%]	<i>M<sub>n</sub></i> [g/mol]	<i>M<sub>w</sub></i> g/mol	<i>Pd</i> [-]	mol% [%]
333.1	42	1	10.100	11.800	1,17	
333.2	74	2,4	10.800	12.600	1,16	
333.3	102	2,9	11.100	12.800	1,15	
333.4	164	3,1	11.200	12.900	1,16	
333.5	189	3,1	11.400	13.100	1,15	
333.6	207	3,1	11.300	13.100	1,16	

[MI]=8 mmol/L; 5 mmol/L DCP St/CZE 90/10 mol%;

135 °C; 0,2 mol Monomer : 0,2 mol Xylol

V.	Zeit [min]	X [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]	mol% [%]
257.1	22	0,5	9.800	11.600	1,19	23,6
257.2	56	3,0	13.000	15.700	1,21	
257.3	106	4,5	15.100	18.400	1,22	
257.4	203	11,5	15.600	20.400	1,29	
257.5	271	14,3	15.200	20.300	1,34	
257.6	321	17,6	15.200	20.400	1,34	

[MI]=8 mmol/L; 5 mmol/L DCP St/CZE 80/20 mol%;

135 °C; 0,2 mol Monomer : 0,2 mol Xylol

V.	Zeit [min]	X [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]	mol% [%]
108.1	33	1,1	11.300	13.500	1,19	24,8
108.2	68	8	15.800	18.600	1,18	
108.3	139	15,6	20.100	23.800	1,19	
108.4	191	17,8	21.300	25.900	1,21	
108.5	231	19,7	21.700	26.700	1,23	
108.6	287	21	22.300	27.400	1,23	

[MI]=8 mmol/L; 5 mmol/L DCP St/CZE 70/30 mol%;

135 °C; 0,2 mol Monomer : 0,2 mol Xylol

V.	Zeit [min]	X [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]	mol% [%]
109.1	27	6,1	12.800	15.100	1,18	26,5
109.2	57	9,8	15.900	18.900	1,18	
109.3	95	16,6	20.500	24.300	1,18	
109.4	125	18,8	21.900	26.100	1,19	
109.5	187	23,5	24.800	29.500	1,19	
109.6	250	27,9	26.100	32.100	1,23	

[MI]=8 mmol/L; 5 mmol/L DCP St/CZE 60/40 mol%;

135 °C; 0,2 mol Monomer : 0,2 mol Xylol

V.	Zeit [min]	X [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]	mol% [%]
111.1	27	2,4	12.800	15.100	1,18	34,4
111.2	57	7,9	15.900	18.900	1,18	
111.3	129	11,7	20.500	24.300	1,18	
111.4	177	12,6	21.900	26.100	1,19	
111.5	237	13,2	24.800	29.500	1,19	
111.6	297	14,2	26.100	32.100	1,23	

[MI]=8 mmol/L; 5 mmol/L DCP St/CZE 50/50 mol%;

125 °C; 0,2 mol Monomer : 0,2 mol Xylol

V.	Zeit [min]	X [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]	mol% [%]
112.1	27	2,1	12.000	14.800	1,23	47,7
112.2	57	5,5	16.100	18.900	1,17	
112.3	136	9,2	18.700	22.100	1,18	
112.4	178	8,8	19.000	22.400	1,18	
112.5	238	9,0	18.400	22.200	1,20	
112.6	298	9,3	18.400	22.100	1,20	

[MI]=8 mmol/L; 5 mmol/L DCP St/CZE 40/60 mol%;

135 °C; 0,2 mol Monomer : 0,2 mol Xylol

V.	Zeit [min]	X [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]	mol% [%]
113.1	19	0,8	10.000	12.400	1,21	44,7
113.2	49	4,8	14.200	16.900	1,19	
113.3	128	6,9	16.000	19.300	1,21	
113.4	170	6,8	16.000	19.300	1,21	
113.5	230	7,1	16.200	19.300	1,19	
113.6	290	6,6	16.000	19.300	1,21	

[MI]=8 mmol/L; 5 mmol/L DCP St/CZE 40/60 mol%;

135 °C; 0,2 mol Monomer : 0,2 mol Xylol

V.	Zeit [min]	X [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]	mol% [%]
254.1	14	1,8	11.600	14.000	1,20	44,7
254.2	44	15,8	21.500	30.800	1,43	
254.3	100	26,5	23.400	36.200	1,55	
254.4	131	27,8	22.800	36.200	1,59	
254.5	222	27,6	22.200	36.100	1,62	
254.6	444	29,0	21.900	35.800	1,64	

[MI]=8 mmol/L; 5 mmol/L DCP St/CZE 30/70 mol%;

135 °C; 0,2 mol Monomer : 0,2 mol Xylol

V.	Zeit [min]	X [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]	mol% [%]
255.1	27	4,1	15.300	20.000	1,31	48,2
255.2	69	22,4	28.600	40.100	1,40	
255.3	120	28,3	27.400	42.000	1,53	
255.4	190	29,3	26.100	41.500	1,59	
255.5	250	29,3	27.400	41.800	1,53	
255.6	295	30,2	25.500	41.200	1,62	

[MI]=8 mmol/L; 5 mmol/L DCP St/CZE 20/80 mol%;

135 °C; 0,2 mol Monomer : 0,2 mol Xylol

V.	Zeit [min]	<i>X</i> [%]	<i>M<sub>n</sub></i> [g/mol]	<i>M<sub>w</sub></i> g/mol	<i>Pd</i> [-]	mol% [%]
256.1	27	3,2	12.300	15.100	1,23	48,2
256.2	57	16,5	22.400	28.500	1,27	
256.3	113	26,6	21.800	31.300	1,44	
256.4	144	27,8	21.700	31.400	1,44	
256.5	235	27,7	19.200	30.300	1,57	
256.6	457	29	20.900	30.500	1,46	

V.	Zeit [min]	<i>X</i> [%]	<i>M<sub>n</sub></i> [g/mol]	<i>M<sub>w</sub></i> g/mol	<i>Pd</i> [-]	mol% [%]
251.1	21	0,73	13.141	15.552	1,18	
251.2	67	8,97	19.039	24.965	1,31	
251.3	122	10,32	19.360	25.916	1,34	
251.4	174	10,55	18.433	25.267	1,37	
251.5	284	11,06	18.170	25.042	1,38	
251.6	420	10,19	18.794	25.265	1,34	

[MI]=8 mmol/L; 8 mmol/L DCP St/CZE 60/40 mol%;

135 °C; 0,2 mol Monomer : 0,2 mol Xylol

V.	Zeit [min]	<i>X</i> [%]	<i>M<sub>n</sub></i> [g/mol]	<i>M<sub>w</sub></i> g/mol	<i>Pd</i> [-]	mol% [%]
253.1	22	4,66	15.597	21.799	1,40	
253.2	52	32,71	34.358	50.985	1,48	
253.3	82	42,90	35.841	56.063	1,56	
253.4	100	45,84	35.022	57.024	1,63	
253.5	153	50,35	36.446	57.820	1,59	
253.6	209	50,82	31.593	56.305	1,78	

#### Verlängerungsversuche

[Ba12.6]=8 mmol/L; 125 °C in Masse Styrol

V.	Zeit [min]	<i>X</i> [%]	<i>M<sub>n</sub></i> [g/mol]	<i>M<sub>w</sub></i> g/mol	<i>Pd</i> [-]	mol% [%]
335.1	34	5,8	25.000	75.600	3,03	
335.2	60	11,9	37.900	149.400	3,95	
335.3	75	15,4	42.800	171.900	4,02	
335.4	90	18,7	47.700	186.300	3,90	
335.5	120	23,8	52.700	199.400	3,78	
335.6	135	25,8	58.600	209.400	3,58	

## Verlängerungsversuche

[Ba113.6]=8 mmol/L; 125 °C in Masse Styrol

V.	Zeit [min]	<i>X</i> [%]	<i>M<sub>n</sub></i> [g/mol]	<i>M<sub>w</sub></i> g/mol	<i>Pd</i> [-]	mol% [%]
336.1	15	3	26.200	142.200	5,43	
336.2	30	5,6	31.800	184.200	5,80	
336.3	45	8,8	36.000	211.500	5,87	
336.4	75	14	46.900	248.600	5,30	
336.5	103	19,4	55.500	270.500	4,87	
336.6	140	27,4	62.700	286.900	4,58	

## Kapitel 4.2:

**Synthese von Diblock-, Triblock und  
Gradientenblockcopolymeren durch *N*-Oxyl-kontrollierte  
radikalische Polymerisation von Styrol mit Butylacrylat**

[MI]=8 mmol/L; 5 mmol/L DCP St/BuA 50/50 mol%;

125 °C

V.	Zeit [min]	<i>X</i> [%]	<i>M<sub>n</sub></i> [g/mol]	<i>M<sub>w</sub></i> g/mol	<i>Pd</i> [-]	mol% [%]
293.1	0	0,0	21.000	26.000	1,24	
293.2	3	1,1	22.600	29.100	1,29	
293.3	45	25,2	39.600	57.300	1,44	
293.4	80	48,4	50.700	75.100	1,48	
293.5	125	75,4	61.100	92.700	1,52	
293.6	185	82,7	63.500	95.600	1,51	

[MI]=8 mmol/L; 5 mmol/L DCP St/BuA 30/70 mol%;

125 °C

V.	Zeit [min]	<i>X</i> [%]	<i>M<sub>n</sub></i> [g/mol]	<i>M<sub>w</sub></i> g/mol	<i>Pd</i> [-]	mol% [%]
294.1	0	0,0	21.800	26.900	1,23	
294.2	35	23,7	37.400	54.600	1,46	
294.3	60	36,8	47.100	69.800	1,48	
294.4	108	59,4	56.000	93.300	1,67	
294.5	155	72,3	69.400	114.100	1,64	

[MI]=8 mmol/L; 5 mmol/L DCP St/BuA 80/20 mol%;

125 °C

V.	Zeit [min]	<i>X</i> [%]	<i>M<sub>n</sub></i> [g/mol]	<i>M<sub>w</sub></i> g/mol	<i>Pd</i> [-]	mol% [%]
296.1	0	1,3	22.200	27.100	1,22	
296.2	30	17,2	33.000	45.600	1,38	
296.3	60	39,3	41.000	59.500	1,45	
296.4	80	43,5	47.500	68.100	1,43	
296.5	100	49,5	53.100	74.800	1,41	
296.6	120	66,5	55.300	79.100	1,43	

[MI]=8 mmol/L; 5 mmol/L DCP St/BuA 90/10 mol%;

125 °C

V.	Zeit [min]	X [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]	mol% [%]
320.1	10	-	19.600	36.500	1,86	
320.2	30	-	24.600	41.600	1,69	
320.3	60	-	38.800	55.700	1,44	
320.4	95	-	47.600	64.700	1,36	
320.5	115	-	49.500	67.900	1,37	
320.6	145	-	50.200	71.200	1,42	

[MI]=8 mmol/L; 5 mmol/L DCP St/BuA 75/25 mol%;

125 °C

V.	Zeit [min]	X [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]	mol% [%]
321.1	5	-	9.400	15.700	1,67	
321.2	35	-	19.400	30.000	1,55	
321.3	70	-	34.500	49.000	1,42	
321.4	114	-	42.700	61.800	1,45	
321.5	140	-	49.700	66.900	1,35	
321.6	-	-	51.400	71.600	1,39	

[MI]=8 mmol/L; in Masse Styrol; 125 °C

V.	Zeit [min]	X [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]	mol% [%]
301	-	-	79.900	136.400	1,71	
302	-	-	91.000	156.000	1,76	
303	-	-	103.300	201.100	1,95	
304	-	-	103.800	184.500	1,78	

[MI]=8 mmol/L; 5 mmol/L DCP St/BuA 65/35 mol%;

125 °C

V.	Zeit [min]	X [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]	mol% [%]
300.1	0	21,3	23.200	28.400	1,22	
300.2	40	38,4	37.300	53.900	1,44	
300.3	80	52,6	49.600	73.200	1,48	
300.4	120	68,1	61.500	90.500	1,47	
300.5	160	70,2	63.400	98.000	1,55	
300.6	-	-	65.700	107.500	1,63	

[MI]=8 mmol/L; 5 mmol/L DCP St/BuA 53/47 mol%;

125 °C

V.	Zeit [min]	X [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]	mol% [%]
305.1	0	0	22.200	27.600	1,24	
305.2	30	15	34.200	49.300	1,44	
305.3	60	39	44.800	64.800	1,45	
305.4	90	45	52.200	78.700	1,51	
305.5	120	60	55.100	89.300	1,62	
305.6	-	-	56.300	105.000	1,86	

### Kapitel 4.3 Synthese von Kammopolymeren

[MI]=8 mmol/L; 125 °C in Masse Styrol

V.	X [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$ [-]
273.1	0	4.600	5.200	1,14
273.2	3,8	8.400	11.600	1,38
273.3	8,5	12.400	17.100	1,38
273.4	14,3	10.000	14.000	1,40
273.5	25,5	23.500	33.800	1,44
273.6	31,0	25.900	37.000	1,43

PSt-MM; 16,2 mmol/L AIBN; 100 °C Toluol

V.	ma% [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$ [-]
124	4	2.200	2.800	1,26
125	7	2.100	2.700	1,29
126	11	2.000	2.600	1,30
127	14	2.000	2.600	1,30
128	17	1.900	2.500	1,31
129	19	1.900	2.500	1,31

PSt-*b*-BuMA-MM; 16,2 mmol/L AIBN; 100 °C  
Toluol

V.	ma% [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$ [-]
132	5	3.700	4.500	1,23
133	9	3.500	4.400	1,24
134	13	3.500	4.400	1,27
135	16	3.500	4.400	1,26
136	19	3.400	4.300	1,28
137	22	3.400	4.300	1,28

PSt-MM; 16,2 mmol/L DCP; 150 °C Anisol

V.	ma% [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$ [-]
180	4	3.000	3.700	1,22
181	7	3.000	3.600	1,21
182	11	3.000	3.700	1,22
183	14	2.700	3.400	1,27
184	17	2.700	3.500	1,31
185	19	2.600	3.400	1,30
186	22	2.700	3.500	1,30

PSt-*b*-EMA-MM; 16,2 mmol/L DCP;  
150 °C Anisol

V.	ma% [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$ [-]
200	4	3.400	4.000	1,18
201	7	3.300	4.100	1,22
202	11	3.300	4.000	1,22
203	14	3.400	4.200	1,24
204	17	3.500	4.300	1,22
205	19	3.500	4.400	1,24
206	22	3.600	4.500	1,25
207	24	3.600	4.600	1,25
208	26	3.700	4.600	1,25

PSt-*b*-BuMA-MM; 16,2 mmol/L DCP;  
150 °C Anisol

V.	ma% [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$ [-]
210	4	5.200	6.000	1,16
211	7	5.000	5.900	1,18
212	11	5.000	5.900	1,18
213	14	5.100	6.000	1,18
214	17	5.100	6.000	1,17
215	19	5.200	6.000	1,17
216	22	5.100	6.100	1,18
217	24	5.100	6.100	1,20



PSt-MM; 16,2 mmol/L AIBN;  
60 °C Toluol

V.	ma% [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$ [-]
358.1	10	4.500	5.600	1,24
358.2	20	4.400	5.500	1,23
358.3	30	4.400	5.500	1,24
358.4	40	4.400	5.500	1,24
358.5	50	4.400	5.400	1,25
358.6	60	4.700	5.800	1,23
358.7	70	4.700	5.800	1,24
358.8	80	4.400	5.400	1,24
358.9	90	4.400	5.400	1,25

PSt-*b*-MMA-MM; 16,2 mmol/L AIBN; 60 °C  
Toluol

V.	ma% [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$ [-]
359.1	10	5.200	6.300	1,21
359.2	20	5.100	6.300	1,22
359.3	30	5.100	6.200	1,22
359.4	40	5.100	6.200	1,23
359.5	50	5.100	6.200	1,23
359.6	60	5.000	6.200	1,24
359.7	70	4.900	6.000	1,23
359.8	80	4.700	5.800	1,24
359.9	90	5.000	6.200	1,23

PSt-*b*-EMA-MM; 16,2 mmol/L AIBN; 60 °C  
Toluol

V.	ma% [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$ [-]
360.1	10	5.400	6.500	1,21
360.2	20	5.300	6.500	1,23
360.3	30	5.165	6.400	1,23
360.4	40	5.200	6.400	1,23
360.5	50	5.200	6.400	1,24
360.6	60	5.100	6.300	1,23
360.7	70	5.200	6.300	1,22
360.8	80	4.900	6.100	1,24
360.9	90	5.100	6.400	1,24

PSt-*b*-BuMA-MM; 16,2 mmol/L AIBN; 60 °C  
Toluol

V.	ma% [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$ [-]
361.1	10	4.600	5.800	1,25
361.2	20	4.700	5.800	1,24
361.3	30	4.700	5.800	1,24
361.4	40	4.600	5.800	1,25
361.5	50	4.600	5.700	1,25
361.6	60	4.900	6.100	1,24
361.7	70	4.900	6.000	1,24
361.8	80	4.600	5.800	1,25
361.9	90	4.600	5.700	1,25

PSt-*b*-BzMA-MM; 16,2 mmol/L AIBN; 60 °C  
Toluol

V.	ma% [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$ [-]
362.1	10	4.900	6.000	1,24
362.2	20	5.000	6.100	1,24
362.3	30	4.800	6.000	1,24
362.4	40	4.900	6.100	1,24
362.5	50	4.800	6.000	1,25
362.6	60	5.100	6.400	1,24
362.7	70	5.200	6.400	1,23
362.8	80	4.800	6.000	1,25
362.9	90	4.700	5.900	1,25

PSt-*b*-MMA-MM (20 mmol/L) mit MMA

[AIBN] 16,2 mmol/L; 70 °C

V.	<i>X</i> [%]	Detektion	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]
284.1	0,0	RI	5.800	6.500	1,13
284.1	0,0	UV	5.100	6.100	1,19
284.2	0,0	RI	6.000	9.000	1,50
284.2	0,0	UV	5.100	6.100	1,19
284.3	11,2	RI	8.600	58.200	6,73
284.3	11,2	UV	5.100	7.800	1,53
284.4	25,2	RI	11.300	80.900	7,14
284.4	25,2	UV	5.700	12.900	2,28
284.5	29,6	RI	13.200	94.600	7,16
284.5	29,6	UV	5.500	14.100	2,55

PSt-*b*-EMA-MM (20 mmol/L) mit MMA

[AIBN] 16,2 mmol/L; 70 °C

V.	<i>X</i> [%]	Detektion	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]
285.1	0	RI	5.700	6.400	1,12
285.1	0	UV	5.100	6.000	1,18
285.2	1,7	RI	5.700	6.500	1,13
285.2	1,7	UV	5.100	6.000	1,18
285.3	6,8	RI	7.500	50.900	6,78
285.3	6,8	UV	5.200	6.000	1,17
285.4	11,8	RI	8.700	68.800	7,91
285.4	11,8	UV	5.200	7.900	1,52
285.5	16,4	RI	9.300	79.000	8,54
285.5	16,4	UV	5.300	9.700	1,84
285.6	19,4	RI	10.900	88.400	8,15
285.6	19,4	UV	5.300	6.100	1,15

PSt-*b*-BuMA-MM (20 mmol/L) mit MMA

[AIBN] 16,2 mmol/L; 70 °C

V.	<i>X</i> [%]	Detektion	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]
271.1	0	RI	5.800	6.500	1,13
271.1	0	UV	5.100	6.000	1,17
271.2	0	RI	5.700	6.500	1,13
271.2	0	UV	5.100	6.000	1,17
271.3	12,5	RI	12.300	77.000	6,27
271.3	12,5	UV	5.100	7.777	1,52
271.4	17,3	RI	13.500	80.300	5,93
271.4	17,3	UV	5.300	11.200	2,14
274.5	38,3	RI	26.900	12.9100	4,80
271.5	38,3	UV	6.000	17.200	2,87

PSt-*b*-BzMA-MM (20 mmol/L) mit MMA

[AIBN] 16,2 mmol/L; 70 °C

V.	<i>X</i> [%]	Detektion	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]
286.1	0,7	RI	5.600	6.300	1,13
286.1	0,7	UV	5.000	5.900	1,17
286.2	1,7	RI	5.600	6.300	1,13
286.2	1,7	UV	5.000	5.900	1,17
286.3	8,4	RI	7.300	46.900	6,41
286.3	8,4	UV	5.000	5.900	1,17
286.4	13,3	RI	5.600	6.300	1,12
286.4	13,3	UV	5.100	8.300	1,62
286.5	16,8	RI	9.300	75.100	8,10
286.5	16,8	UV	5.200	6.000	1,16
286.6	23,0	RI	10.200	83.100	8,15
286.6	23,0	UV	5.100	6.000	1,16

PSt-*b*-MMA-MM (8 mmol/L) in Masse Styrol

125 °C

V.	<i>X</i> [%]	Detektion	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]
265.1	0	RI	5.800	6.500	1,12
265.1	0	UV	5.200	6.100	1,16
265.2	5,0	RI	12.300	86.800	7,05
265.2	5,0	UV	10.300	80.600	7,83
265.3	15,8	RI	27.100	149.000	5,49
265.3	15,8	UV	22.200	141.100	6,36
265.4	26,1	RI	39.100	172.300	4,40
265.4	26,1	UV	31.200	162.600	5,22
265.5	30,5	RI	62.900	201.700	3,21
265.5	30,5	UV	47.000	187.500	3,99
265.6	37,8	RI	45.900	181.200	3,95
265.6	37,8	UV	36.100	170.700	4,73

PSt-*b*-EMA-MM (8 mmol/L) in Masse Styrol  
125 °C

V.	<i>X</i> [%]	Detektion	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	<i>Pd</i> [-]
266.1	0,3	RI	6.300	12.200	1,93
266.1	0,3	UV	5.500	10.900	1,97
266.2	6,5	RI	12.800	63.000	4,91
266.2	6,5	UV	10.300	56.200	5,45
266.3	19,7	RI	24.800	120.600	4,86
266.3	19,7	UV	19.300	111.700	5,78
266.4	24,5	RI	30.100	135.000	4,48
266.4	24,5	UV	23.400	125.600	5,37
266.5	29,6	RI	34.000	145.600	4,29
266.5	29,6	UV	26.600	136.300	5,13
266.6	35,3	RI	38.600	155.100	4,02
266.6	35,3	UV	30.500	147.300	4,83

PSt-*b*-BzMA-MM (8 mmol/L) in Masse Styrol  
125 °C

V.	<i>X</i> [%]	Detektion	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	<i>Pd</i> [-]
267.1	0,2	RI	6.000	22.200	3,70
267.1	0,2	UV	5.200	17.100	3,26
267.2	6,2	RI	13.800	163.100	11,86
267.2	6,2	UV	10.800	143.500	13,26
267.3	12,5	RI	21.800	196.300	9,02
267.3	12,5	UV	17.000	181.500	10,66
267.4	18,7	RI	29.800	219.700	7,37
267.4	18,7	UV	22.500	201.200	8,95
267.5	22,9	RI	34.800	225.900	6,50
267.5	22,9	UV	26.200	211.300	8,05
267.6	29,2	RI	44.700	243.500	5,44
267.6	29,2	UV	30.100	220.500	7,32

PSt-*b*-BuMA-MM (8 mmol/L) in Masse Styrol  
125 °C

V.	<i>X</i> [%]	Detektion	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	<i>Pd</i> [-]
262.1	0	RI	5.700	6.500	1,13
262.1	0	UV	5.100	6.000	1,17
262.2	0	RI	5.600	6.400	1,15
262.2	0	UV	4.800	5.800	1,20
262.3	25,1	RI	38.400	185.300	4,82
262.3	25,1	UV	26.700	166.600	6,24
262.4	43,5	RI	52.600	208.500	3,96
262.4	43,5	UV	39.200	195.600	4,99

PSt-*b*-MMA-MM (50 mmol/L), 16,2 mmol/L  
AIBN 70 °C

V.		Detektion	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]
401	Styrol	UV	14.400	74.300	5,15
		RI	16.200	76.800	4,74
402	BuMA	UV	5.300	10.700	2,03
		RI	8.500	50.400	5,93
403	BuA	UV	6.100	154.500	25,5
		RI	11.400	252.800	22,1
413	MMA	UV	5.300	12.300	2,3
		RI	10.500	59.600	5,7
431	MSA	UV	4.800	6.300	1,32
		RI	5.100	6.500	1,28

PSt-*b*-EMA-MM (50 mmol/L), 16,2 mmol/L AIBN  
70 °C

V.		Detektion	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]
404	Styrol	UV	12.000	51.100	4,27
		RI	12.900	52.200	4,05
405	BuMA	UV	5.600	10.800	1,94
		RI	8.500	36.600	4,33
406	BuA	UV	5.100	6.700	1,32
		RI	5.400	7.000	1,29
414	MMA	UV	5.500	10.000	1,84
		RI	8.900	38.200	4,28
432	MSA	UV	5.000	6.600	1,33
		RI	5.400	6.900	1,28

PSt-*b*-BuMA-MM (50 mmol/L), 16,2 mmol/L  
AIBN 70 °C

V.		Detektion	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]
407	Styrol	UV	11.200	67.200	6,01
		RI	13.100	70.800	5,40
408	BuMA	UV	5.100	9.800	1,91
		RI	9.000	53.300	5,94
409	BuA	UV	4.900	6.400	1,31
		RI	5.200	6.800	1,29
415	MMA	UV	5.068	8.500	1,68
		RI	8.784	50.300	5,73
433	MSA	UV	4.800	6.300	1,32
		RI	5.100	6.600	1,29

PSt-*b*-BzMA-MM (50 mmol/L), 16,2 mmol/L  
AIBN 70 °C

V.		Detektion	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ g/mol	$Pd$ [-]
410	Styrol	UV	15.400	93.000	6,05
		RI	19.200	98.100	5,13
411	BuMA	UV	5.700	16.600	2,92
		RI	10.500	69.800	6,65
412	BuA	UV	7.800	250.500	31,96
		RI	14.300	449.500	31,35
416	MMA	UV	6.000	20.100	3,39
		RI	13.600	97.500	7,21
434	MSA	UV	5.000	6.600	1,32
		RI	5.400	7.000	1,28

PSt-*b*-EGdMA-MM, 16,2 mmol/L AIBN in  
Toluol, 60 °C, 7 Tage

V.	ma% [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$ [-]
367.1	10	6.400	7.600	1,18
367.3	30	6.500	10.100	1,54
367.5	50	7.400	31.000	4,13
367.6	60	8.700	113.700	13,00
367.7	70	8.700	140.300	16,18
367.9	90			

PSt-*b*-EGdMA-MM (60 ma%), 16,2 mmol/L  
AIBN in Toluol, 60 °C, 72 h

V.	Zeit [h]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$ [-]
368.1	7	7.300	27.100	3,73
368.2	24	8.300	94.800	11,41
368.3	29	8.800	11.910	13,58
368.4	48	8.500	114.800	13,55
368.5	57	8.600	118.000	13,73
368.6	72	8.400	111.300	13,19

PSt-*b*-EGdMA-MM (60 ma%), 16,2 mmol/L  
AIBN in Toluol, 70 °C, 72 h

V.	ma% [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$ [-]
356.2	12	6.600	8.700	1,32
356.3	24	6.700	8.700	1,31
356.4	36	6.600	8.800	1,33
356.5	48	6.600	8.500	1,30
356.6	60	6.700	8.700	1,30
356.7	72	6.600	8.700	1,31

PSt-*b*-EGdMA-MM-Herstellung mit  
5 mmol/L OH-TEMPO im Masse EGdMA

V.	Zeit [h]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$ [-]
388	8	2.900	3.400	1,19
389	8	10.700	12.700	1,19
390	8	15.800	19.900	1,26
391	8	17.400	21.400	1,23
392	8	20.200	25.100	1,24
393	8	25.500	31.300	1,23

PSt-*b*-EGdMA-MM (60 ma%), 16,2 mmol/L  
AIBN in Toluol, 60 °C, 30 h

V.	ma% [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$ [-]
394	60	-	-	-
395	60	12.000	80.800	6,71
396	60	17.700	74.300	4,20
397	60	18.500	118.500	6,41
398	60	23.200	110.600	4,78
399	60	26.500	127.900	4,82

PSt-*b*-EGdMA-MM (60 ma%), 16,2 mmol/L  
AIBN in Toluol, 60 °C, 7 Tage

V.	ma% [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$ [-]
337	50	7.000	21.900	3,11
338	60	7.000	24.000	3,42
339.1	70	5.100	6.100	1,18
339.2	70	5.100	6.000	1,19
339.3	70	5.100	6.100	1,18
339.4	70	5.200	7.300	1,40
339.5	70	5.100	6.100	1,19
339.6	70	5.200	6.100	1,17
339.7	70	5.300	7.700	1,47
339.8	70	5.200	6.100	1,17
339.9	70	5.300	9.200	1,74
339.10	70	5.400	10.600	1,96

## 7 Literaturverzeichnis

---

- <sup>1</sup> Dtv-Atlas Chemie Band II **1983**
- <sup>2</sup> Kreisel, M.; Garbatski, U.; Kohn, D. H. *Journal of Polymer Science: Part A (2)* **1964** 105
- <sup>3</sup> Ronel, S. H.; Kohn, D. H. *Journal of Polymer Science: Part A-1 (7)* **1969** 2209
- <sup>4</sup> Kharas, G.; Kohn, D. H. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition (21)* **1983** 1457
- <sup>5</sup> Angelovici, M. M.; Kohn, D. H. *Journal of Applied Polymer Science (40)* **1990** 485
- <sup>6</sup> Gilath, A.; Ronel, S. H.; Shmueli, M.; Kohn, D. H. *Journal of Applied Polymer Science (14)* PP. **1970** 1491
- <sup>7</sup> Otsu, T.; Ito, T.; Imoto, M. *Journal Polymer Science. A-1 (4)* **1966** 733
- <sup>8</sup> Wang, J-S.; Greszta, D.; Matyjaszewski, K. *Polymer Material Science Eng (73)* **1995** 2 416.
- <sup>9</sup> Greszta, D.; Matyjaszewski, K. *Polym. Preprints (37)* **1996** 569
- <sup>10</sup> Greszta, D.; Pakula, T.; Matyjaszewski, K. *Polym. Preprints (38)* **1997** 709
- <sup>11</sup> Greszta, D.; Pakula, T.; Matyjaszewski, K. *Polym. Preprints (38)* **1997** 707
- <sup>12</sup> Arehart, S.V.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules (38)* **1999** 707
- <sup>13</sup> Matyjaszewski, K.; Coessens, V.; Nakagawa, Y.; Xia, J.; Qiu, J.; Gaynor, S.; Coca, S.; Jasieczek, C. *ACS Symp Ser* **1998** (16)704
- <sup>14</sup> Ziegler, M. J. Matyjaszewski, K.; *Macromolecules (34)* **2001** 415
- <sup>15</sup> Matyjaszewski, K.; Arehart, S. V. *Macromolecules (32)* **1999** 2221
- <sup>16</sup> Haddleton, D.M.; Crossman, M.C.; Hunt, K.H.; Topping, C.; Waterson, C.; Suddaby, K.G. *Macromolecules (30)* **1997** 3992
- <sup>17</sup> Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules (31)* **1998** 5582
- <sup>18</sup> Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules (31)* **1998** 6756
- <sup>19</sup> Cassebras, M.; Pascual, S.; Polton, A.; Tardi, M.; Vairon, J.-P. *Macromolecular Rapid Communications (20)* **1999** 261
- <sup>20</sup> Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A.F. *Angewandte Chemie, Int. Ed. (38)* **1999** 538
- <sup>21</sup> Jérôme, R.; Senninger, T.; Teyssie, Ph.; Dubois, Ph.; Minet, M.; Moineau, G. *Macromolecules (32)* **1999** 27
- <sup>22</sup> Madruga, E. L.; Fernández-Sanz, M.; Fernández-García, M.; Luis de la Fuente, J. *Macromolecules (34)* **2001** 5833
- <sup>23</sup> Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules (32)* **1999** 2071
- <sup>24</sup> Patten, T. E.; Farmer, S. C. *Journal Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry (40)* **2002** 555
- <sup>25</sup> Qin, S.-H.; Qiu, K.-Y. *Polymer (42)* **2001** 3033
- <sup>26</sup> Monteiro, M. J.; Sjöberg, J.; Van Der Vlist, J.; Gottgens, C. M. *Journal Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry (38)* **2000** 4206
- <sup>27</sup> nicht veröffentlichte Arbeiten
- <sup>28</sup> Hawker, C. J.; Elce, E.; Dao, J.; Volksen, W.; Russel, T. P.; Barclay, G. G.; *Macromolecules (29)* **1996** 2686
- <sup>29</sup> Barclay, G. G.; King, M.; Orellana, A.; Malenfant, P. R. L.; Sinta, R.; Malmstrom, E.; Ito, H.; Wawker, C. J. *ACS Symposium Ser* **1998** 706 144
- <sup>30</sup> Benoit, D.; Hawker, C. J.; Huang, E. E.; Lin, Z.; Russel, T. P. *Macromolecules (33)* **2000** 1505
- <sup>31</sup> Fukuda, T.; Terauchi, T.; Goto, A.; Tsujii, Y.; Miyamoto, T.; Shimizu, Y. *Macromolecules (29)* **1996** 3050
- <sup>32</sup> Schmidt-Naake, G.; Butz, S.; Hillermann, J.; Kressler, J.; Thomann, R.; Heck, B.; Stühn, B. *Acta Polym. (49)* **1998** 693



- 
- <sup>33</sup> Schmidt-Naake, G.; Butz, S.; Baethge, H.; Han, C.-H. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* (267) **1999** 52
- <sup>34</sup> Schmidt-Naake, G.; Butz, S.; Baethge, H. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* (270) **1999** 42
- <sup>35</sup> Schmidt-Naake, G.; Butz, S.; Baethge, H. *Macromol. Chem. Phys.* (201) **2000** No. 16 2143
- <sup>36</sup> Schmidt-Naake, G.; Baumann, M. *Macromol. Chem. Phys.* (201) **2000** No. 18 2751
- <sup>37</sup> Schmidt-Naake, G.; Baumann, M. *Macromol. Chem. Phys.* (202) **2001** No. 13 2727
- <sup>38</sup> Schmidt-Naake, Taube, C. *Chemie Ingenieur Technik* (73) **2001** 31 241
- <sup>39</sup> Baumert, M.; Mülhaupt, R. *Macromolecular Rapid Communications* (18) **1997** 787
- <sup>40</sup> Yoshida, E. *Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* (34) **1996** 2937
- <sup>41</sup> Yoshida, E. Takiguchi, Y.; *Polymer Journal* (31) **1999** 5 429
- <sup>42</sup> Lokaj, J.; Vleck, P.; Kriz, J. *Appl. Polym. Sci.* (74) **1999** 2378
- <sup>43</sup> Bignozzi, M. C.; Ober, C. K.; Novembre, A. J.; Knurek, C. *Polym. Bull.* (43) **1999** 1 93
- <sup>44</sup> Jones, R. G.; Yoon, S.; Nagasaki, Y. *Polymer* (40) **1999** 2411
- <sup>45</sup> Matyjaszewski, K.; Davis, K. A. Statistical, Gradient, Block, and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations *Advances in Polymer Science* (159) **2002**
- <sup>46</sup> Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *J. Am. Chem. Soc.* (122) **2000** 5929
- <sup>47</sup> Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. *Macromolecules* (33) **2000** 363
- <sup>48</sup> Bergbreiter, D. E.; Walchuk, B. *Macromolecules* (31) **1998** 6380
- <sup>49</sup> Wang, D.; Wu, Z. *Polym. Preprints* (39) **1998** 544
- <sup>50</sup> Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Orellana, A.; Dao, J.; Debonport, W. *Macromolecules* (29) **1996** 5245
- <sup>51</sup> Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* (121) **1999** 3904
- <sup>52</sup> Stenzel, M. Kinetische Untersuchungen der *N*-Oxyl kontrollierten radikalischen Polymerisation mit Hilfe der DSC; *Dissertation* **1999**
- <sup>53</sup> Bartsch, A. Kinetische Untersuchungen an bifunktionellen Initiatoren mittels DSC *Diplomarbeit* **2000**
- <sup>54</sup> Haddleton, D. M.; Suddaby, K.G.; Zammit, D. M.; Davis, T. P. *Macromolecules* (30) **1997** 1915
- <sup>55</sup> Hui, W.; Hamielec, A. E. *J. Appl. Polym. Sci.* (16) **1972** 74
- <sup>56</sup> Schmidt-Naake, G.; Han, C.-H.; Drache, M. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* (264) **1998** 73
- <sup>57</sup> Butz, S. *N*-Oxyl-kontrollierte radikalische Polymerisation – Untersuchungen an Poly(Styrol-co-Butylmethacrylat) und Blockpolymeren *Dissertation* **1999** TU-Clausthal
- <sup>58</sup> Michalak, L.; Malmström, E.; Devonport, W.; Mate, M.; Hawker, C. J. *ACS Polym. Prepr.* (38) **1997** 727
- <sup>59</sup> Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Dao, J. *J. Am. Soc.*; (118) **1996** 11467
- <sup>60</sup> Greszta, D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* (29) **1996** 7661
- <sup>61</sup> Fukuda, T.; Goto, K.; Ohno, K. *Macromol. Rapid Commun.* (21) **2000** 151
- <sup>62</sup> Fischer, H. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* (37) **1999** 1885
- <sup>63</sup> Dube, M. A.; Penlidis, A.; O'Driscoll, K. F. *Canadian Journal of Chemical Engineering* (68) **1990** 974
- <sup>64</sup> Taube, C. *N*-Oxyl-kontrollierte radikalische Suspensionspolymerisation in einem Öl/Wasser System *Dissertation* **2001** TU-Clausthal
- <sup>65</sup> Taube, C.; Fernandez, G.; Schmidt-Naake, G. *Macromol. Chem. Phys.* (203) **2002** 2665
- <sup>66</sup> Cunningham, M. F.; Smith, J.-A.; Tortosa, K. *Macromolecular Rapid Communications* (22) **2001** 957

- 
- <sup>67</sup> Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. *Journal of American Chemistry Society* (121) **1999** 3904
- <sup>68</sup> Zhu, Y.; Howell, B. A.; Priddy, D. B. *Polym. Preprints* (38) **1997** 97
- <sup>69</sup> Rodlert, M.; Harth, E.; Rees, J.; Hawker, D. J. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* (38) **2000** 4749
- <sup>70</sup> Robin, S.; Gnanou, Y. *Macromolecular Symposium* (165) **2001** 43
- <sup>71</sup> Pirri, R.; Charleux, B.; Farcet, C. *Macromolecules* (34) **2001** 3823
- <sup>72</sup> Chambard, G. Control of Monomer Sequence Distribution; *Dissertation* **2000** Technische Universiteit Eindhoven
- <sup>73</sup> P.M. Kazmaier, K. Daimon, M.K. Georges, G.K. Hamer, R.P.N. Veregin, *Macromolecules* (30) **1997** 2228
- <sup>74</sup> Elias, H. G. *Makromoleküle Bd.2* (6. Auflage) 462
- <sup>75</sup> Denai, A.; Atkinson, N.; Rivera, F. Jr.; Devenport, W.; Rees, I.; Branz, S. E.; Hawker, C. J. *Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* (36) **2000** 823
- <sup>76</sup> Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J.; Grubbs, R. B.; Dao, J. J. *Am. Chem. Soc.* **117** (10) **1995** 763
- <sup>77</sup> RÖMPP Chemie Lexikon 9. korrigierte und verbesserte elektronische Auflage, V. 1.0
- <sup>78</sup> Tsukahara, Y.; Teramachi, S.; Sato, Shigeru, S.; Shimura, H.; Watanabe, S. M. *Macromolecules* (28) **1995** 6138
- <sup>79</sup> Tsukahara, Y.; Mizuno, K.; Segawa, A.; Yamashita, Y. *Macromolecules* (22) **1989** 1546
- <sup>80</sup> Tsukahara, Y.; Tsutsumi, K.; Yamashita, Y.; Shimada, S. *Macromolecules* (22) **1989** 2869
- <sup>81</sup> Ito, K.; Yokoyama, S.; Arakawa, F. *Polymer Bulletin* (16) **1986** 345
- <sup>82</sup> Furuhashi, H.; Kawaguchi, S.; Itsuno, S.; Ito, K.; *Colloid Polym. Sci.* (275) **1997** 227
- <sup>83</sup> Nomura, E.; Ito, K.; Kajiwarra, A.; Kamachi, M. *Macromolecules* (30) **1997** 2812
- <sup>84</sup> Kawaguchi, S.; Ito, K. Poly(macromonomers), Homo- and Copolymerization *Advances in Polymer Science* **142**
- <sup>85</sup> Cianga, I.; Yagci, Y.; *Polymer Bulletin* (47) **2001** 17
- <sup>86</sup> Shen, Y.; Zhu, S.; Zeng, F.; Pelton, R. *Macromolecules* (33) **2000** 5399
- <sup>87</sup> Masuda, E.; Kishiro, S.; Kitayama, T.; Hatada, K. *Polymer Journal Vol. 23 No. 7* **1991** 847
- <sup>88</sup> Hirao, A.; Hayashi, M.; Nakahama, S. *Macromolecules* (29) **1996** 3353
- <sup>89</sup> Heroguez V.; Breunig, S.; Gnanou, Y. Fontanille, M.; *Macromolecules* (26) **1996** 4459
- <sup>90</sup> Heroguez V.; Gnanou, Y.; Fontanille, M. *Macromolecules* (30) **1997** 4791
- <sup>91</sup> Schön, F.; Hartenstein, M.; Müller, A.H.E. *Macromolecules* (34) **2001** 5394
- <sup>92</sup> Rizzardo, E.; Meijs, G. F.; Thang, H. *Macromol. Symp.* (98) **1995** 101
- <sup>93</sup> Enikolopyan, N. S.; Smirnow, B. R.; Ponomarev, G. V.; Belgovskii, I. M. *Polym. Chem. Ed.* (19) **1981** 879
- <sup>94</sup> Burczyk, A. F.; O'Dirsscoll, K.; Rempel, G. L.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* (22) **1984** 3255
- <sup>95</sup> Haddleton, D. M.; Maloney, D. R.; Suddaby, K. G. *Macromolecules* (29) **1996** 481
- <sup>96</sup> Bon, S. A. F.; Morsley, S. R.; Waterson, C.; Haddleton, D. M. *Macromolecules* (33) **2000** 5819
- <sup>97</sup> Chiefari, J.; Jeffery, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* (32) **1999** 7700
- <sup>98</sup> Rizzardo, E.; Meijs, G. F.; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* (98) **1995** 101
- <sup>99</sup> Tsukahara, Y.; Tsutsumi, K.; Yamashita, Y.; Shimada, S. *Macromolecules* (23) **1990** 5201
- <sup>100</sup> Tsutsumi, K.; Okamoto, Y.; Tsukahara, Y. *Polymer* (35) **1994** 2205
- <sup>101</sup> Kobatake, S.; Yamada, B. *Macromol. Chem. Phys.* (198) **1997** 2825
- <sup>102</sup> Carswell, T. G.; Hill, D. J. T.; Londero, D. I.; O'Donnel, J. H.; Pomery, P. J.; Winzor, C. L. *Polymer* (33) **1992** 137

- 
- <sup>103</sup> Yamada, B.; Kobatake, S.; Otsu, T. *Makromol. Chem.* (192) **1991** 2713
- <sup>104</sup> Sato, T.; Kamiya, I.; Tanaka, H.; Ota, T. *Eur. Polym. J.* (27) **1995** 1087
- <sup>105</sup> Kobatake, S.; Yamada, B. *Polym. J.* (28) **1996** 535
- <sup>106</sup> Kobatake, S.; Yamada, B. *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.* (34) **1996** 95
- <sup>107</sup> Kobatake, S.; Yamada, B. *Macromolecules* (28) **1995** 4047
- <sup>108</sup> Madruga, E. L.; Román, J. S. *Makromol. Chem., Rapid Commu.* (12) **1991** 319
- <sup>109</sup> Radke, W.; Müller, A. H. E. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* (54/55) **1992** 583
- <sup>110</sup> Wang, Y.; Huang, J. *Macromolecules* (31) **1998** 4057
- <sup>111</sup> Roos, S. G.; Müller, A. H. E.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* (32) **1999** 8331
- <sup>112</sup> Friebolin, H. Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie; 2. Auflage *VCH-Verlagsgesellschaft mbH* **1992**
- <sup>113</sup> Mamyrin, B. A.; Karataev, D. V.; Shmikk D. V.; Zagulin, V. A. *Sov Phys JETP* (37) **1973** 45
- <sup>114</sup> Zammit, M. D.; Davis, T. P.; Haddleton, D. M.; Suddaby, K. G. *Macromolecules* (30) **1997** 1915
- <sup>115</sup> Dourges, M.-A.; Charleux, B.; Vairon, J.-P. *Macromolecules* (32) **1999** 2495
- <sup>116</sup> Meffert, A. *Dissertation*; Universität Würzburg, 1998
- <sup>117</sup> Farcet, C.; Belleney, J.; Charleux, B.; Pirri, R. *Macromolecules* (35) **2002** 4912
- <sup>118</sup> Ulmer, L.; Gregorio Torres-Garcia, H.; Mattay, J. Luftmann, H.; *European Journal of Mass Spectrometry* (6) **2000** 49
- <sup>119</sup> Stahl, B; *persönliche Mitteilungen* Technische Universität Eindhoven
- <sup>120</sup> Dempwolf, W.; Bartsch, A.; *unveröffentlichte Arbeiten*
- <sup>121</sup> Schilli, C.; Lanzendörfer, M. G.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* (35) **2002** 6819
- <sup>122</sup> Nonaka, H.; Ouchi, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* (34) **2001** 2083
- <sup>123</sup> Pasch, H.; Schrepp, W. *MALDI-ToF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York **2003**
- <sup>124</sup> Organikum 18. Auflage; Deutscher Verlag der Wissenschaften; Berlin **1990**
- <sup>125</sup> Behrendt, N. *Studienarbeit* **2001**
- <sup>126</sup> Kaszás, G.; Földes-Berezsnich, T.; Tüdös, F. *Eur. Polym. J.* Vol. 20 No. 4 **1984** 395
- <sup>127</sup> Baumann, M. Untersuchungen zur N-Oxyl-kontrollierten radikalischen Copolymerisation von Monomeren mit und ohne thermische Selbstinitiierung *Dissertation*; TU-Clausthal **2001**
- <sup>128</sup> Fischer, H. *persönliche Mitteilungen*
- <sup>129</sup> Fischer, H.; Weidisch, R.; Stamm, M.; Budde, H.; Höring, S. *Colloid Polym. Sci.* (278) **2000** 1019
- <sup>130</sup> Burguière, C.; Dourges, M.-A.; Charleux, B.; Vairon, J.-P. *Macromolecules* (32) **1999** 3883
- <sup>131</sup> Schmidt, *persönliche Mitteilungen*
- <sup>132</sup> Tsukahara, Y.; Namba, S.I.; Iwasa, J.; Nakano, Y.; Kaeriyama, K.; Takahashi, M. *Macromolecules* (34) **2001** 2624